

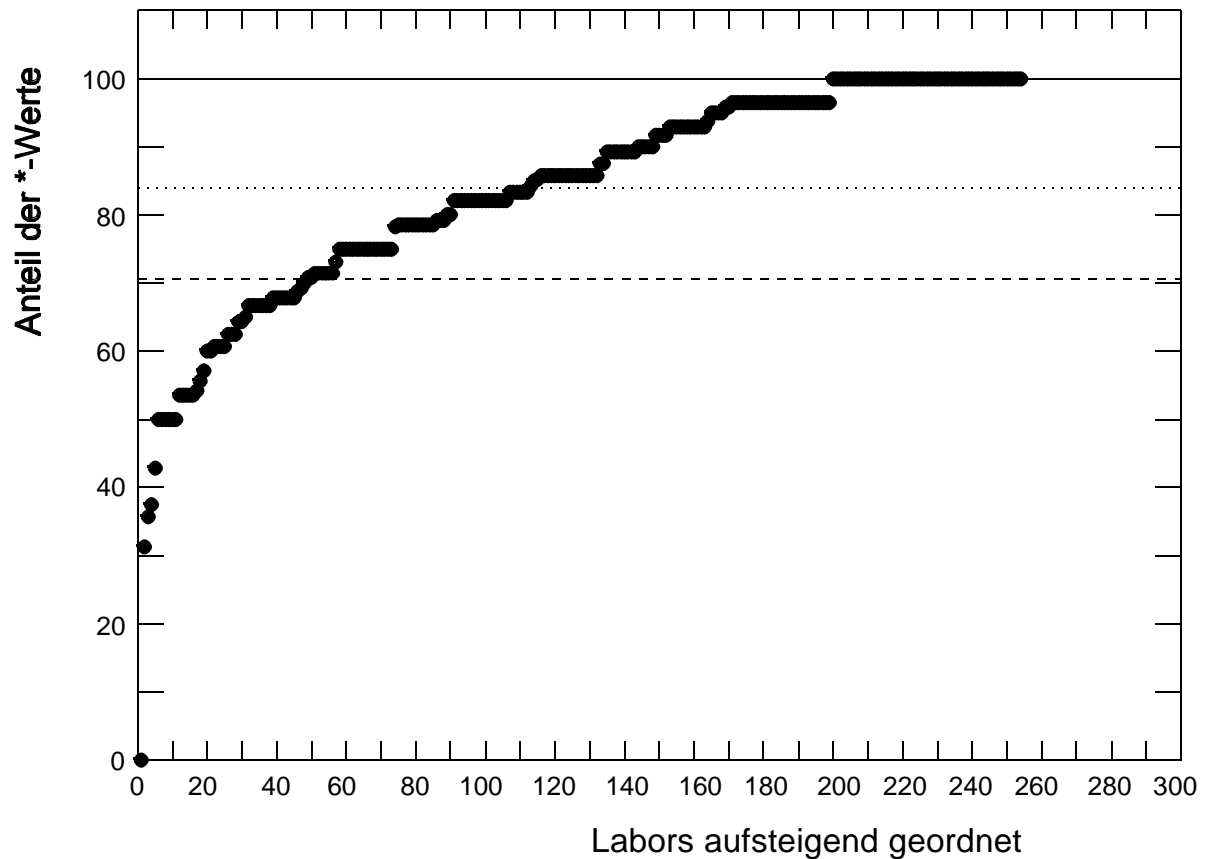
# Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg

---

## **Ringversuch 4/1999**

**Parameter:**      **Zink**  
                         **Arsen**  
                         **Bor**  
                         **Calcium**  
                         **Magnesium**  
                         **Antimon**  
                         **Nitrit**

AQS Baden-Württemberg am  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und  
Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart  
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart  
Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr und  
des Ministeriums Ländlicher Raum  
Baden-Württemberg

**Verteilung der akzeptablen (mit \* versehenen) Werte**

**Abb. 1:** Verteilung des prozentualen Anteils der akzeptablen Analysenwerte über die beteiligten Laboratorien (aufsteigend geordnet).

256 Laboratorien haben teilgenommen; von diesen haben 254 Laboratorien Ergebnisse mit 6477 Einzelwerten eingesandt, von denen 5433 (entspr. 83,9 %) als akzeptabel bewertet werden konnten.

Bei 55 Laboratorien lagen alle gültigen, abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich.

## Zur Bedeutung des Normierungsfaktors

Für jeden Einzelparameter wird aus den Ringversuchsergebnissen ein Normierungsfaktor abgeleitet. Dieser beschreibt die Art der Konzentrationsabhängigkeit der Streuung der Einzelwerte. Er bewegt sich im allgemeinen zwischen den Grenzen 0 und 1 mit der folgenden Bedeutung (s.a. Wagner, R.J.: Ringversuche im Rahmen der Analytischen Qualitätssicherung, tm - Techn. Messen 59, 167-172 (1992)):

- 0: im vorliegenden Arbeitsbereich ist der Variationskoeffizient (die relative Standardabweichung) konstant, d.h. unabhängig vom jeweiligen Konzentrationsniveau.
- 1: im vorliegenden Arbeitsbereich ist die absolute Standardabweichung unabhängig vom Konzentrationsniveau.

Zahlenwerte zwischen diesen Grenzen charakterisieren entsprechend dazwischen liegende Sachverhalte. Negative Werte für den Normierungsfaktor werden gelegentlich dann beobachtet, wenn die Proben zur Bestimmung stark verdünnt werden müssen und der dabei sich ergebende Fehler den methodisch bedingten überwiegt oder die Bestimmung aus anderen Gründen bei höheren Konzentrationen ungenauer wird.

## Qualitätsprüfung der Datensätze

Zur Bewertung der Qualität der mit mindestens 3 Messwerten besetzten Datensätze der einzelnen Parameter lassen sich durch Ausgleichsrechnung (unter Minimierung der Summe der Quadrate der - entsprechend dem Normierungsfaktor - gewichteten relativen Abweichungen von den Vorgabewerten) unter Zugrundelegung einer Ursprungsgeraden die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren und die zugehörigen Korrelationskoeffizienten berechnen. Diese Ergebnisse sind - einschließlich der ermittelten Vertrauensgrenzen - bei den einzelnen Parametern jeweils in einem Standarddiagramm wiedergegeben (Korrelationskoeffizient aufgetragen über dem Proportionalitätsfaktor). Diese Standarddiagramme ermöglichen auch einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der analytischen Praxis in den vorliegenden Arbeitsbereichen untereinander: je kleiner das durch die Vertrauensgrenzen gebildete Rechteck, desto besser "bestimmbar" ist der betreffende Parameter. Ein gegebener Datensatz ist nun um so "besser", je näher der Proportionalitätsfaktor und der Korrelationskoeffizient, die neben den Vorgabewerten auch auf den Ergebnisblättern individuell ausgewiesen sind, beim Wert 1 liegen.

Ein Proportionalitätsfaktor, der bei einem "guten" Korrelationskoeffizienten außerhalb des Vertrauensbereiches liegt, kann einen Kalibrierfehler signalisieren.

Ein Korrelationskoeffizient, der die Vertrauensgrenze nicht erreicht, deutet auf stärkere

und unsystematische Schwankungen der Einzelergebnisse hin.

In den Ergebnisbewertungsblättern, die jedem Labor gesondert zugehen, sind Werte, die innerhalb des Rechtecks liegen, durch ein "+" markiert.

### **Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse**

Bei der methodenbezogenen Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Parameter bedeutet "zu wenig" und "zu viel", dass diese Werte außerhalb der Ausschlussgrenzen liegen und daher nicht akzeptabel sind. Unter "richtig" sind die Werte erfasst, die innerhalb des Vertrauensbandes der einfachen relativen Standardabweichung liegen. Werte zwischen diesem Band und der unteren bzw. oberen Ausschlussgrenze finden sich in den Spalten "wenig" bzw. "viel". In der graphischen Darstellung sind von den Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$  die prozentualen Anteile in diesen Bereichen als Balken dargestellt.

### **Berechnung der Matrix-Grundgehalte**

Zur Berechnung der Vorgabewerte für aufgestockte Proben ist es notwendig, den Gehalt der zugrundegelegten Matrix zu kennen.

Da dieser Wert zunächst prinzipiell unbekannt ist, muss er durch Analysen ermittelt werden.

Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

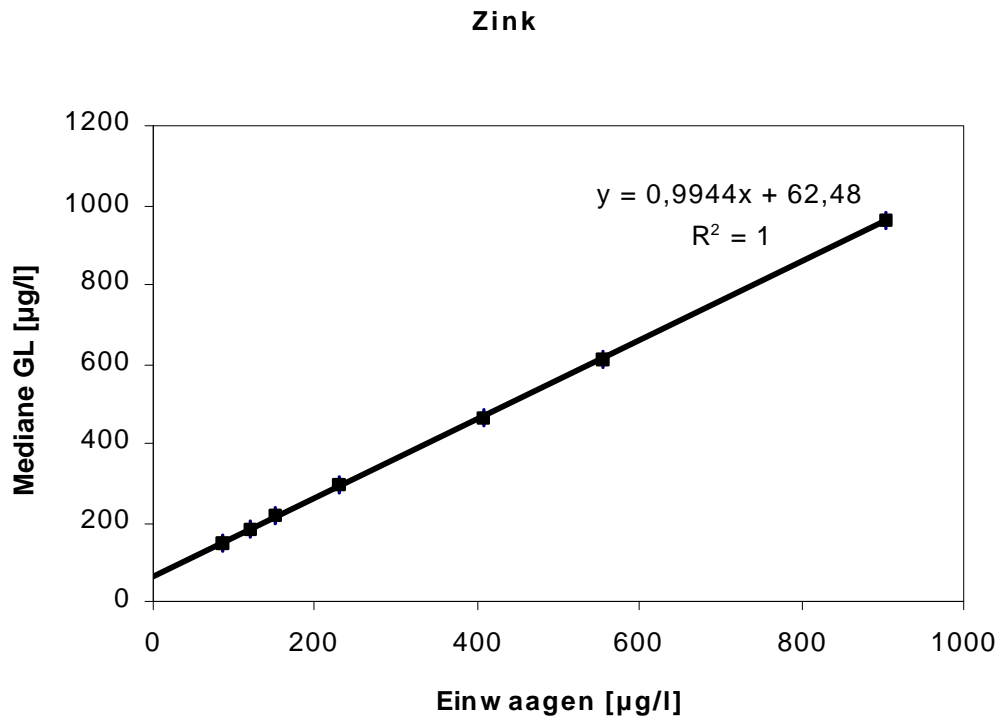
Zunächst wurde ein Schätzwert der Matrixgehalte auf der Basis der Mediane der Laborergebnisse festgelegt. Mit diesen Schätzwerten wurde eine erste komplette Auswertung der Ringversuchsdaten vorgenommen. Dabei ergab sich bei der Qualitätsprüfung der Datensätze eine Auswahl „guter Laboratorien“ (Proportionalitätsfaktor und Korrelationskoeffizient innerhalb der Vertrauensgrenzen).

Für jeden Parameter wurde aus den Ergebnissen dieser ausgewählten Laboratorien der Median berechnet. Trägt man für die verschiedenen Konzentrationsniveaus diese Mediane gegen die Einwaagen der Aufstockungen auf, so erhält man eine lineare Abhängigkeit. Eine Ausgleichsgerade durch diese Punkte ergibt ähnlich wie bei dem Verfahren der Standardaddition mit ihrem Achsenabschnitt den Matrixgehalt und mit der Steigung die Wiederfindung.

Die so ermittelten Matrixgehalte wurden verwendet, um erneut vorläufige Sollwerte aus Matrixgehalt plus Aufstockung zu berechnen. Mit diesen wurde eine zweite komplette Auswertung durchgeführt und, wie oben beschrieben, aus den Medianen der „guten Laboratorien“ über lineare Regression nochmals Matrixgehalte ermittelt.

Dieses Verfahren wurde solange wiederholt, bis sich keine Änderungen bei den Sollwerten mehr ergaben.

Zink  
Matrix:



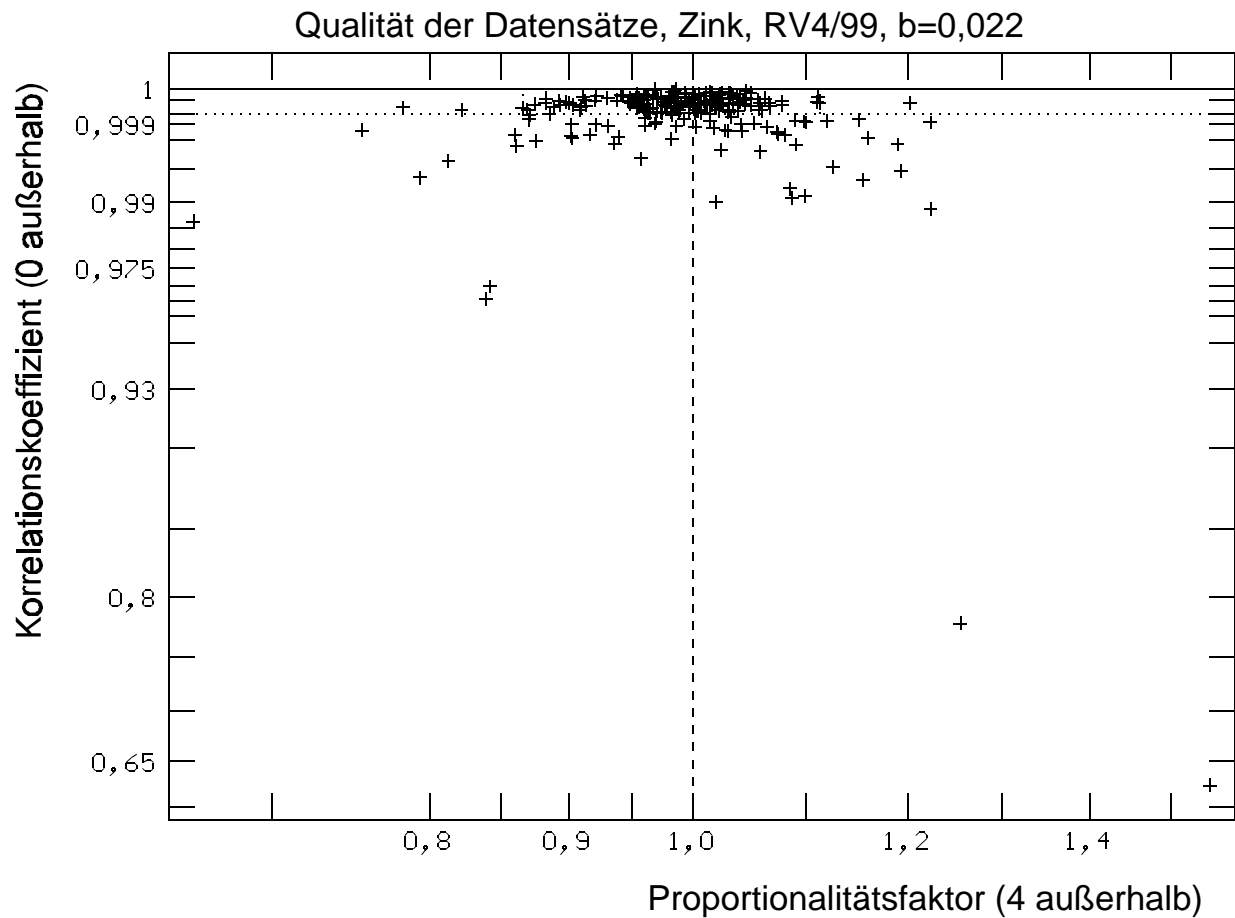
**Abb. 2:** Berechnung von Matrixgehalt und Wiederfindung aus den Medianen der Ergebnisse der „guten Laboratorien“.

Die Wiederfindung liegt mit 99,4 % sehr gut, der Matrixgehalt wurde zu 62,8 µg/l berechnet.

**Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:**  
(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	149,75	129,62	172,72
2	182,82	158,35	210,74
3	215,08	186,40	247,81
4	291,88	253,22	336,00
5	470,56	408,88	540,95
6	618,40	537,83	710,34
7	965,34	840,80	1107,47

Zink

**Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze**

**Abb. 3:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,022).

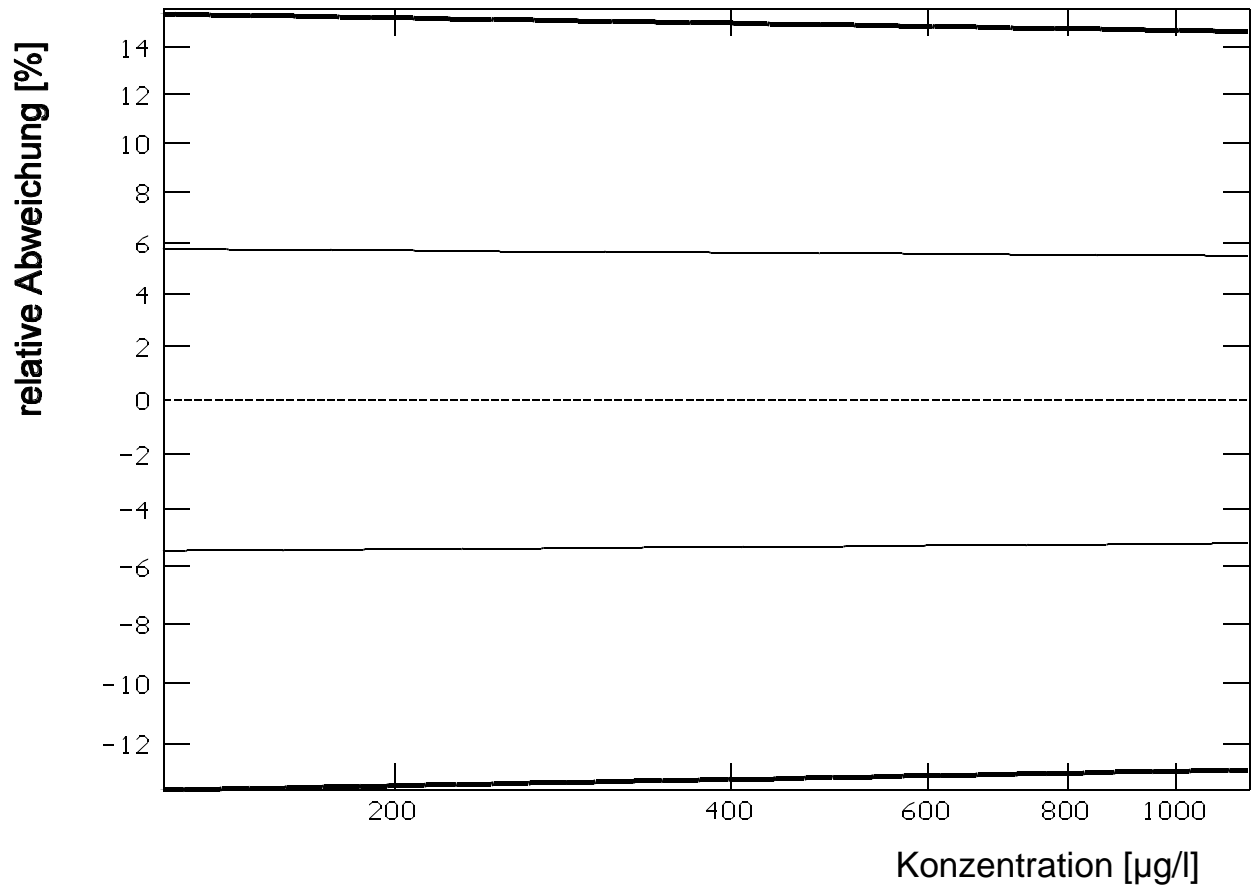
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,8655 \leq F_p \leq 1,1133$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99950$

Der Median der Ergebnisse weicht mit -0,49 % nur sehr wenig vom Vorgabewert ab.

Zink

**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen**Ausschlussgrenzen Zink, RV 4/99,  $b=0,022$ 

**Abb. 4:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,022).

Ausgeschlossene Werte: 106 von 972, entspr. 10,9 %  
davon 73 zu niedrig und 33 zu hoch.

Zink

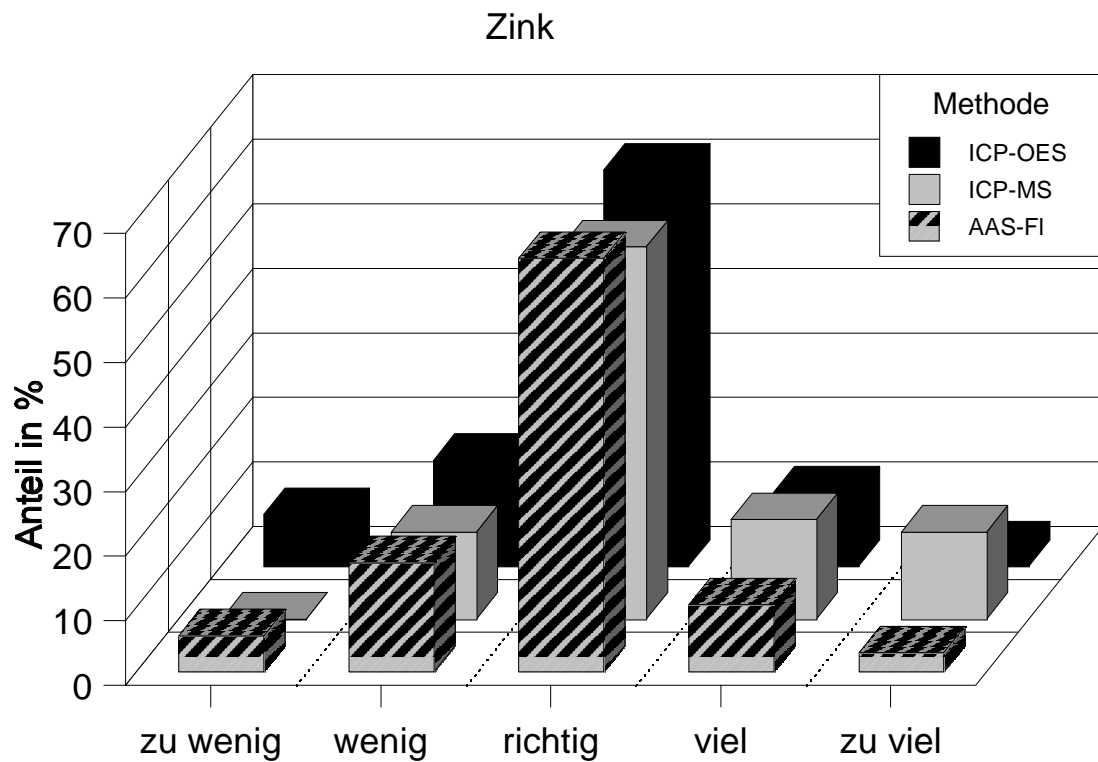
**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>1</sup>**

Zink	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
ICP-OES	37	76	285	53	13	
E22 %	8,0	16,4	61,4	11,4	2,8	47,7
ICP-MS	0	7	30	8	7	
%	0,0	13,5	57,7	15,4	13,5	5,3
AAS-Flamme	24	73	277	45	13	
E8-1 %	5,6	16,9	64,1	10,4	3,0	44,4
AAS-GR	12	0	12	0	0	
%	50,0	0,0	50,0	0,0	0,0	2,5
Summe	73	156	604	106	33	
%	7,5	16,0	62,1	10,9	3,4	

---

<sup>1</sup>Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.



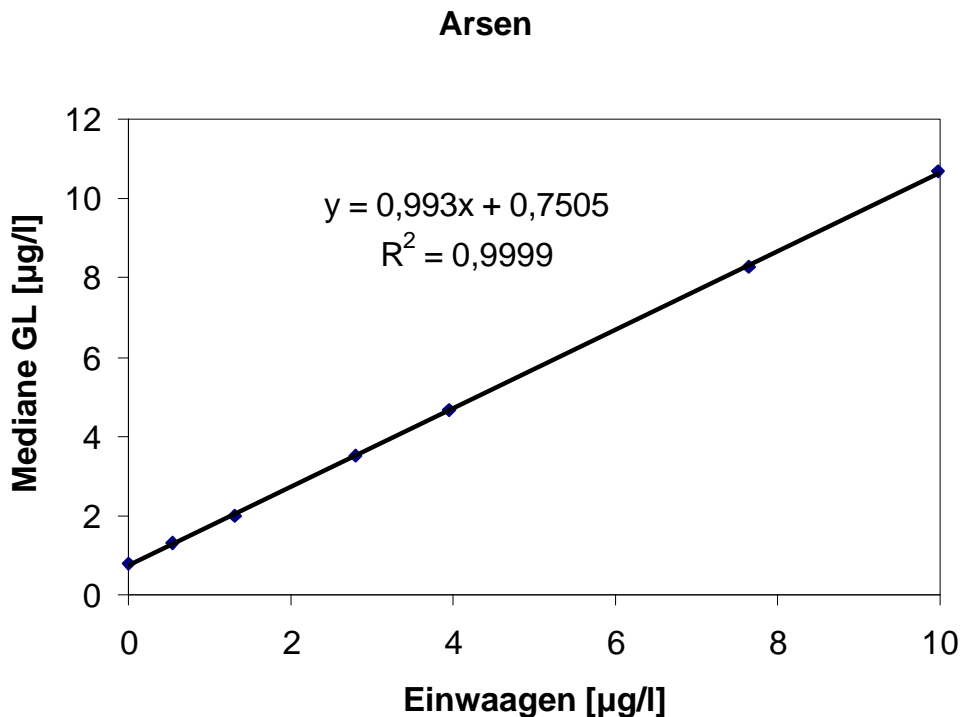


**Abb. 5:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$ .

Bemerkungen:

Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.

Arsen

**Matrix:**

**Abb. 6:** Berechnung von Matrixgehalt und Wiederfindung aus den Medianen der Ergebnisse der „guten Laboratorien“.

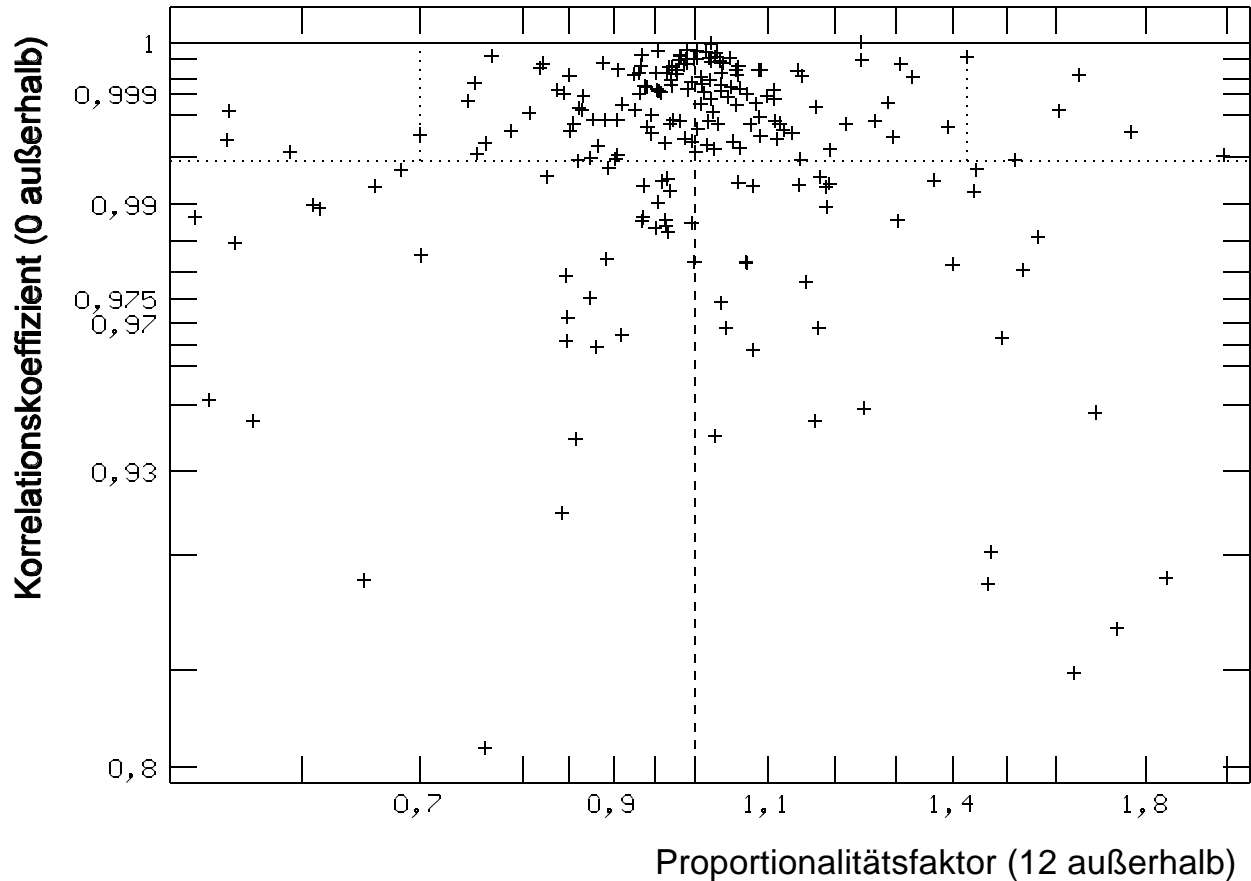
Die Wiederfindung liegt mit 99,3 % sehr gut, der Matrixgehalt wurde zu 0,756 µg/l berechnet.

**Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:**  
(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	0,756	0,337	1,259
2	1,297	0,712	2,000
3	2,074	1,291	3,014
4	3,550	2,457	4,862
5	4,694	3,395	6,255
6	8,400	6,536	10,639
7	10,729	8,560	13,334

Arsen

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze

Qualität der Datensätze, Arsen, RV4/99,  $b=0,380$ 

**Abb. 7:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,380).

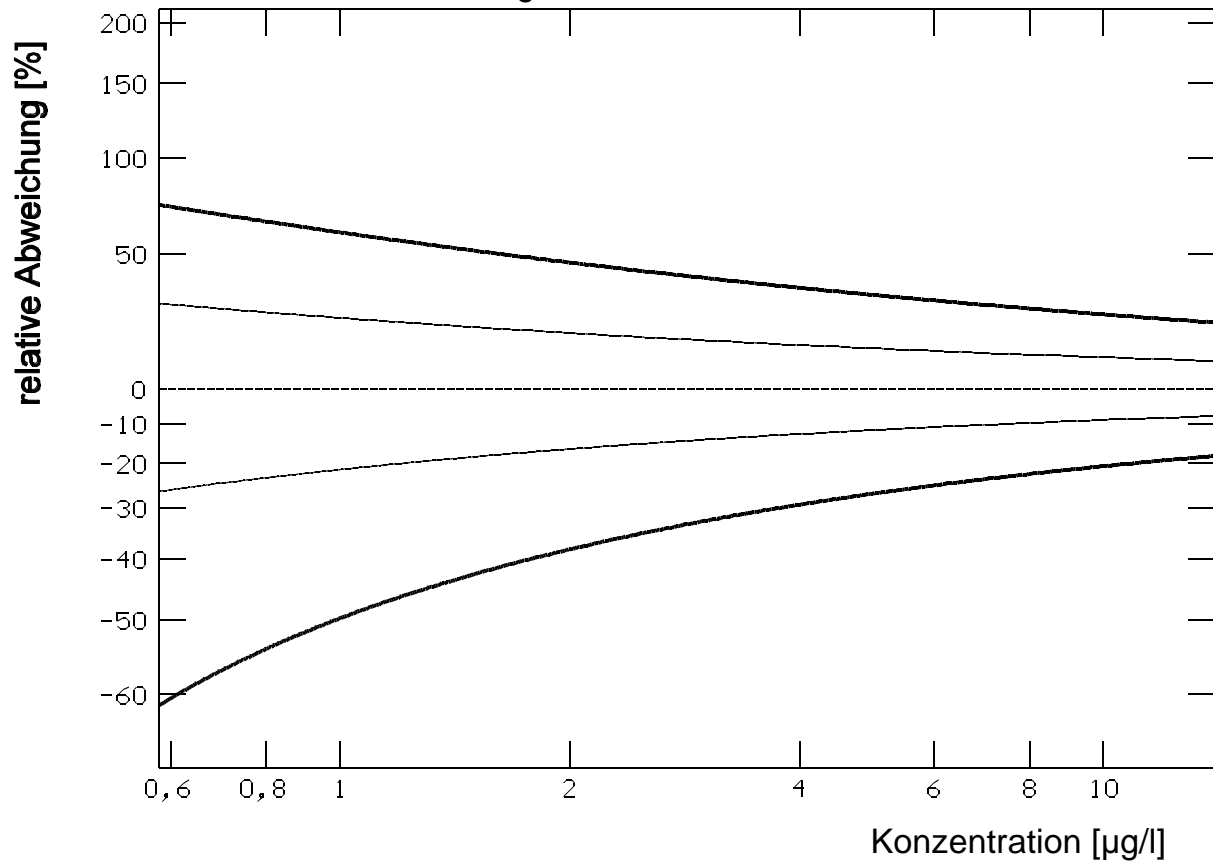
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,6995 \leq F_p \leq 1,4256$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99467$

Der Median der Ergebnisse weicht mit -0,37 % nur sehr wenig vom Vorgabewert ab.

Arsen

**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen**Ausschlussgrenzen Arsen, RV 4/99,  $b=0,380$ 

**Abb. 8:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,380).

Ausgeschlossene Werte: 191 von 884, entspr. 21,6 %  
davon 78 zu niedrig und 113 zu hoch.

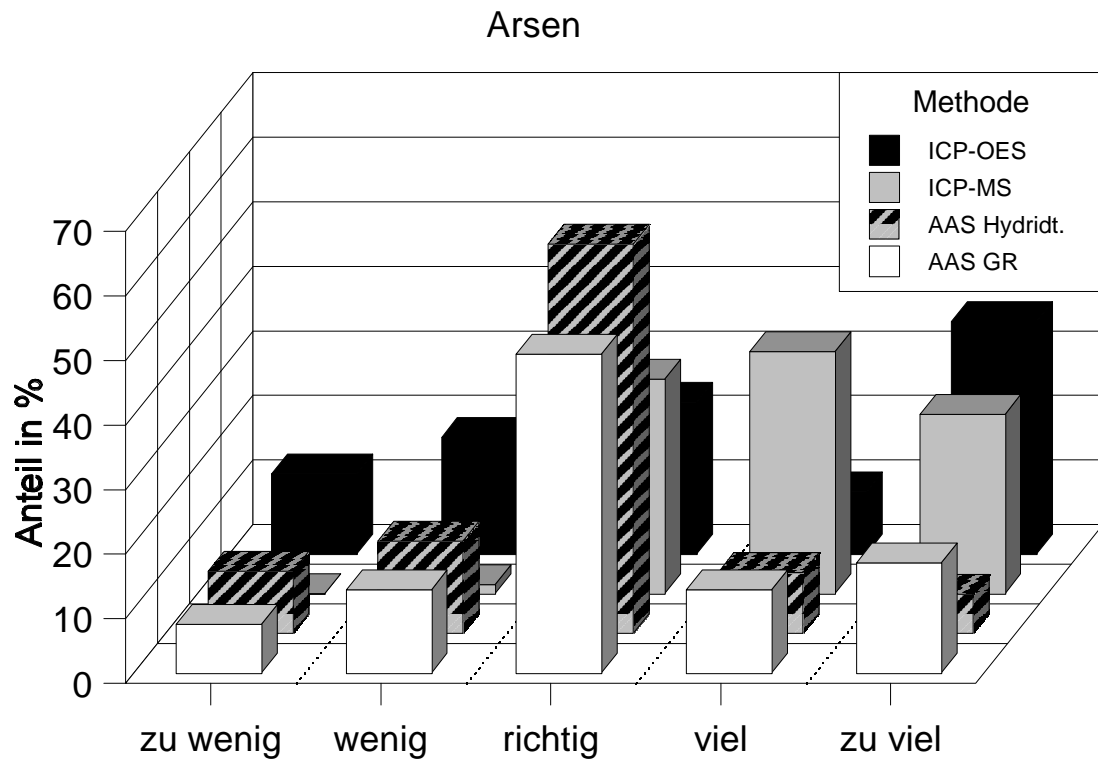
Arsen

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>2</sup>**

Arsen	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	2	14	0	4	
%	0,0	10,0	70,0	0,0	20,0	2,3
Keine Angabe	0	1	3	0	0	
%	0,0	25,0	75,0	0,0	0,0	0,5
ICP-OES	9	13	17	7	26	
E22 %	12,5	18,1	23,6	9,7	36,1	8,1
ICP-MS	0	1	24	27	20	
%	0,0	1,4	33,3	37,5	27,8	8,1
Photometrie	4	1	2	0	1	
D12 %	50,0	12,5	25,0	0,0	12,5	0,9
AAS Hydrid	52	77	325	51	33	
D18 %	9,7	14,3	60,4	9,5	6,1	60,9
AAS GR	13	22	84	22	29	
%	7,6	12,9	49,4	12,9	17,1	19,2
Summe	78	117	469	107	113	
%	8,8	13,2	53,1	12,1	12,8	

---

<sup>2</sup>Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.

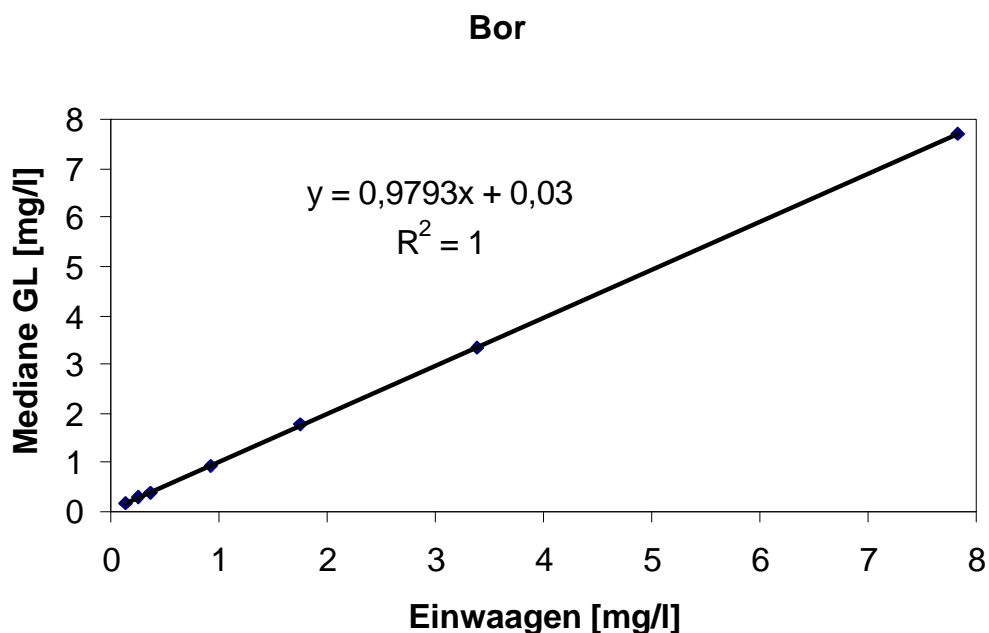


**Abb. 9:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$ .

Bemerkungen:

Die Werte der Bestimmungen mit ICP-OES und ICP-MS zeigen eine deutliche Tendenz zu Überbefunden.

Bor

**Matrix:**

**Abb. 10:** Berechnung von Matrixgehalt und Wiederfindung aus den Medianen der Ergebnisse der „guten Laboratorien“.

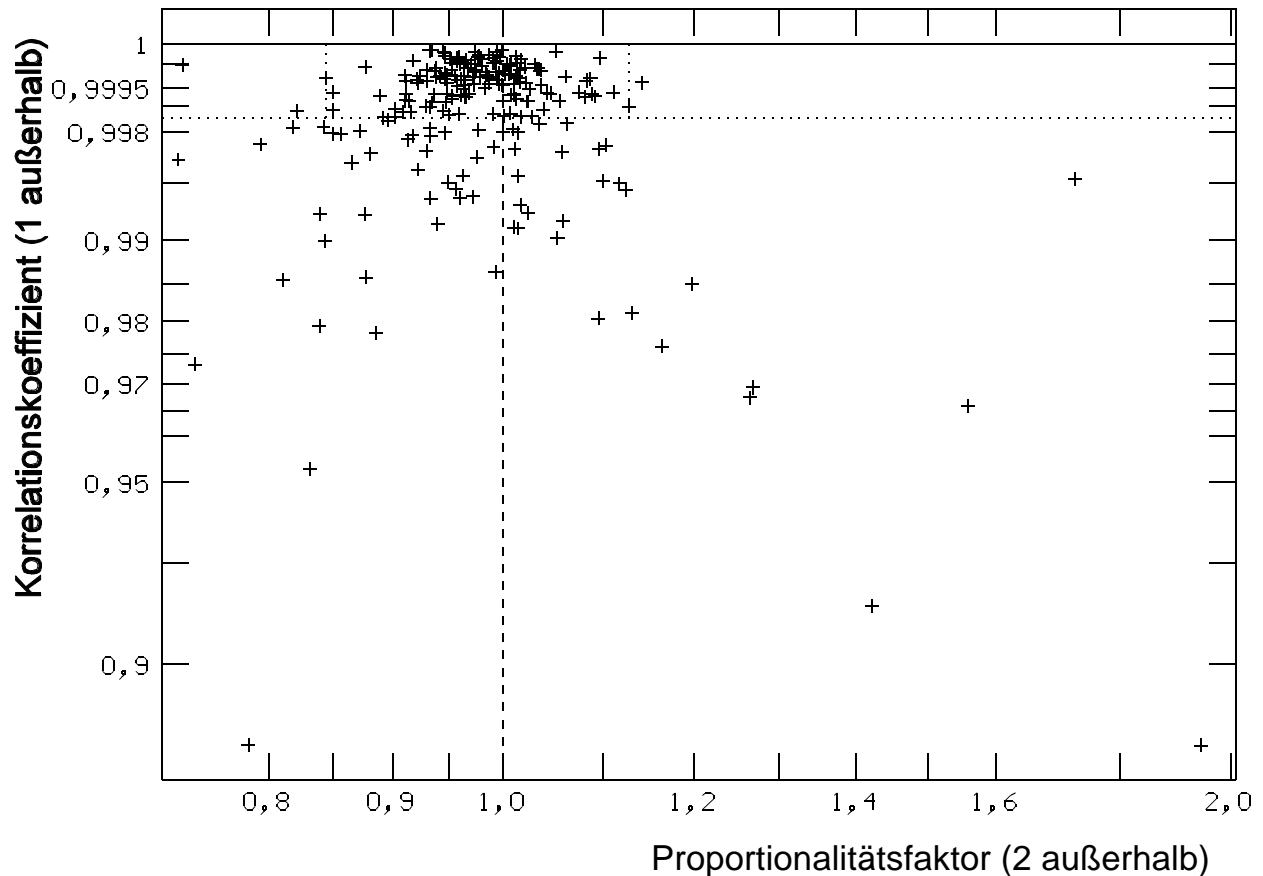
Die mittlere Wiederfindung liegt bei 97,9%, der Matrixgehalt wurde zu 0,031 mg/l berechnet.

**Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:**

(alle Angaben in mg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	0,156	0,129	0,186
2	0,289	0,242	0,341
3	0,399	0,336	0,468
4	0,948	0,813	1,097
5	1,789	1,552	2,050
6	3,422	3,000	3,886
7	7,852	6,970	8,823

Bor

**Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze**Qualität der Datensätze, Bor, RV4/99,  $b=0,112$ 

**Abb. 11:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,112).

Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

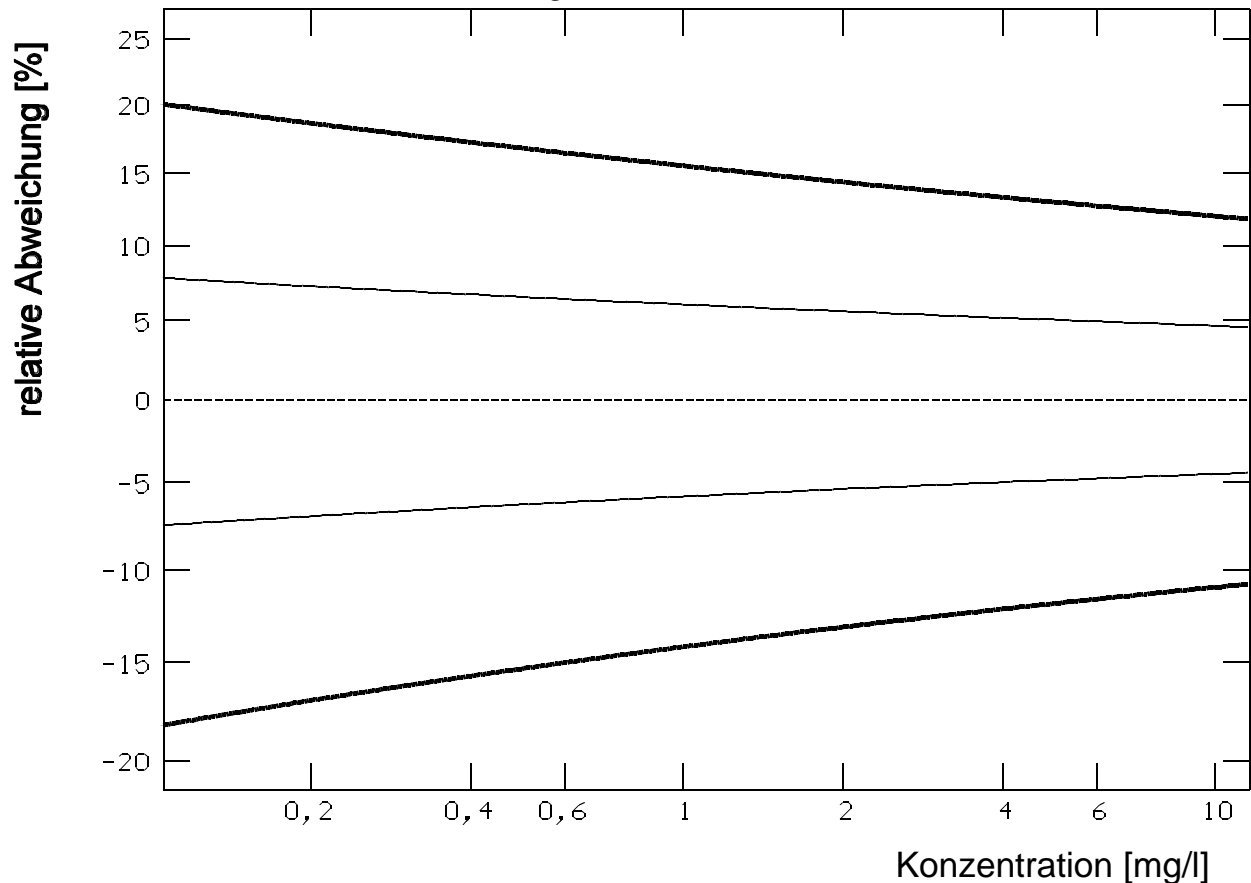
Proportionalitätsfaktor:  $0,8448 \leq F_p \leq 1,1271$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99858$

Der Median der Ergebnisse weicht mit -1,91 % statistisch hoch signifikant vom Vorgabewert ab. Dies entspricht auch der geringeren mittleren Wiederfindungsrate.



Bor

**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen**Ausschlussgrenzen Bor, RV 4/99,  $b=0,112$ 

**Abb. 12:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,112).

Ausgeschlossene Werte: 122 von 954, entspr. 13,6 %  
davon 76 zu niedrig und 46 zu hoch.

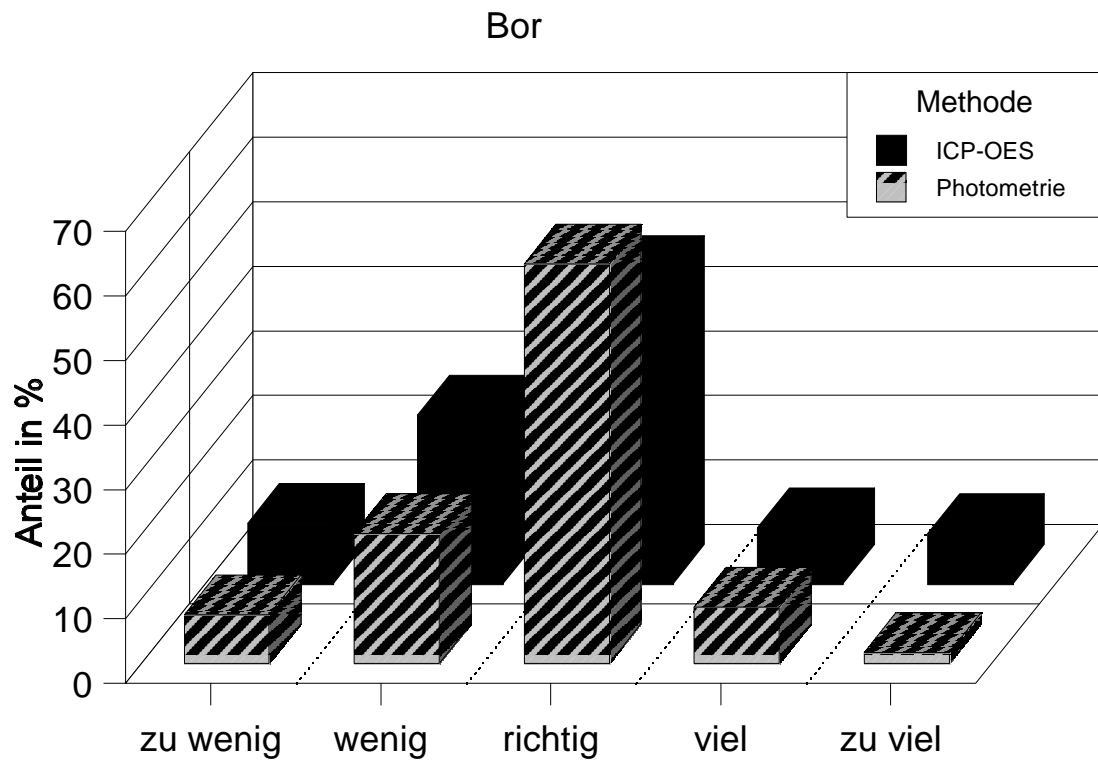
Bor

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>3</sup>**

Bor	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Keine Angabe	0	1	3	0	0	
%	0,0	25,0	75,0	0,0	0,0	0,4
ICP-OES	41	114	208	38	34	
E22 %	9,4	26,2	47,8	8,7	7,8	48,4
ICP-MS	3	6	28	3	4	
%	6,8	13,6	63,6	6,8	9,1	4,9
Photometrie	31	83	255	36	7	
D17 %	7,5	20,1	61,9	8,7	1,7	45,8
AAS GR	1	0	2	0	1	
%	25,0	0,0	50,0	0,0	25,0	0,4
Summe	76	204	496	77	46	
%	8,5	22,7	55,2	8,6	5,1	

---

<sup>3</sup>Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.



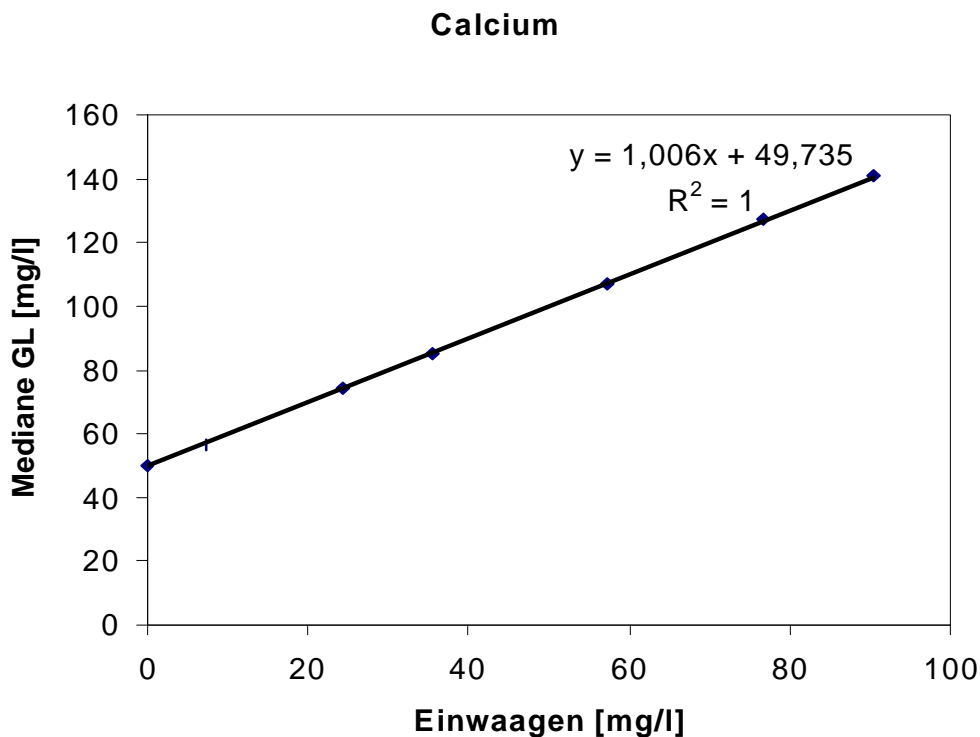
**Abb. 13:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$ .

Bemerkungen:

Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.

## Calcium

## Matrix:



**Abb. 14:** Berechnung von Matrixgehalt und Wiederfindung aus den Medianen der Ergebnisse der „guten Laboratorien“.

Die mittlere Wiederfindung liegt bei 100,6%, der Matrixgehalt wurde zu 49,44 mg/l berechnet.

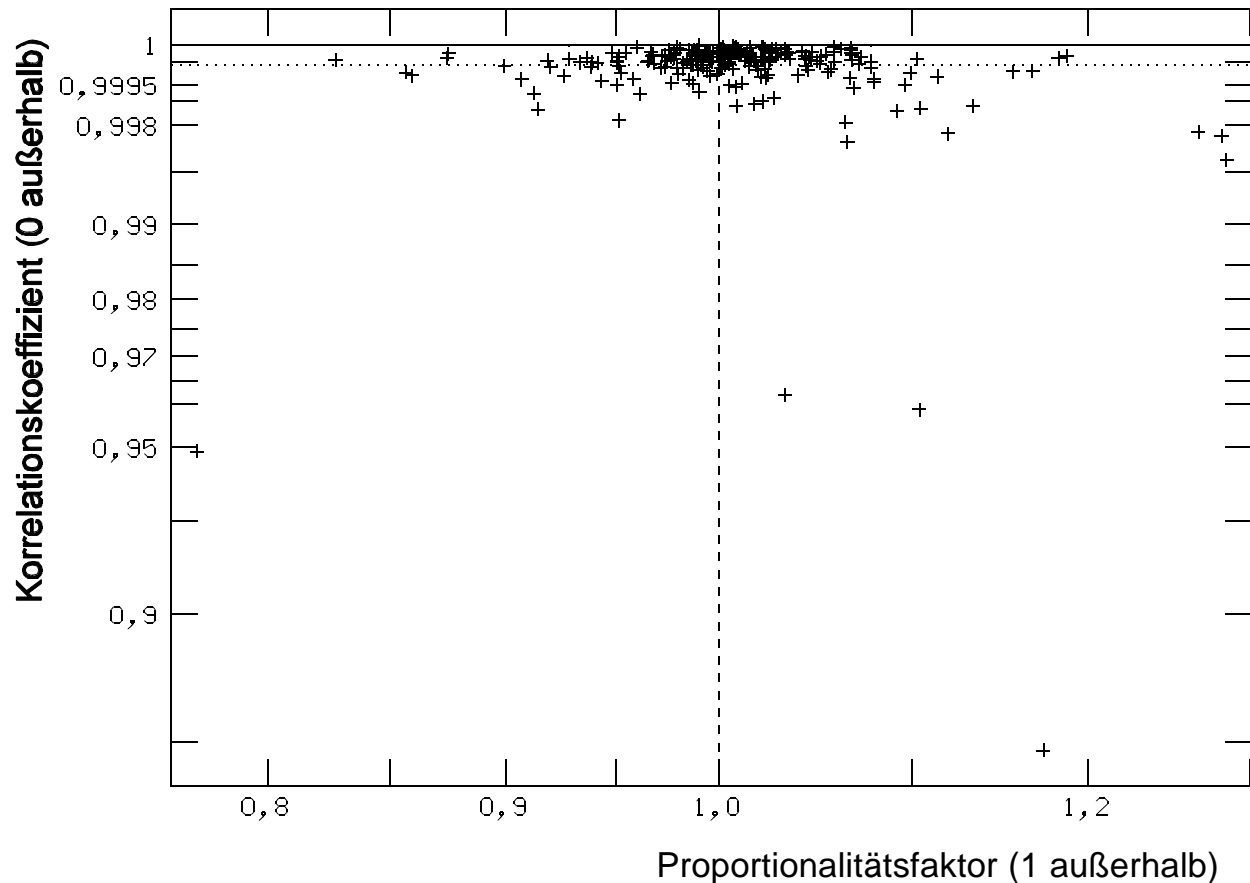
**Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:**  
(alle Angaben in mg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	49,44	45,44	53,79
2	56,62	52,05	61,61
3	73,83	67,87	80,33
4	84,92	78,07	92,39
5	106,76	98,15	116,14
6	126,17	116,00	137,25
7	139,73	128,47	152,00

Calcium

**Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze**

Qualität der Datensätze, Calcium, RV4/99, b=0,003



**Abb. 15:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,003)

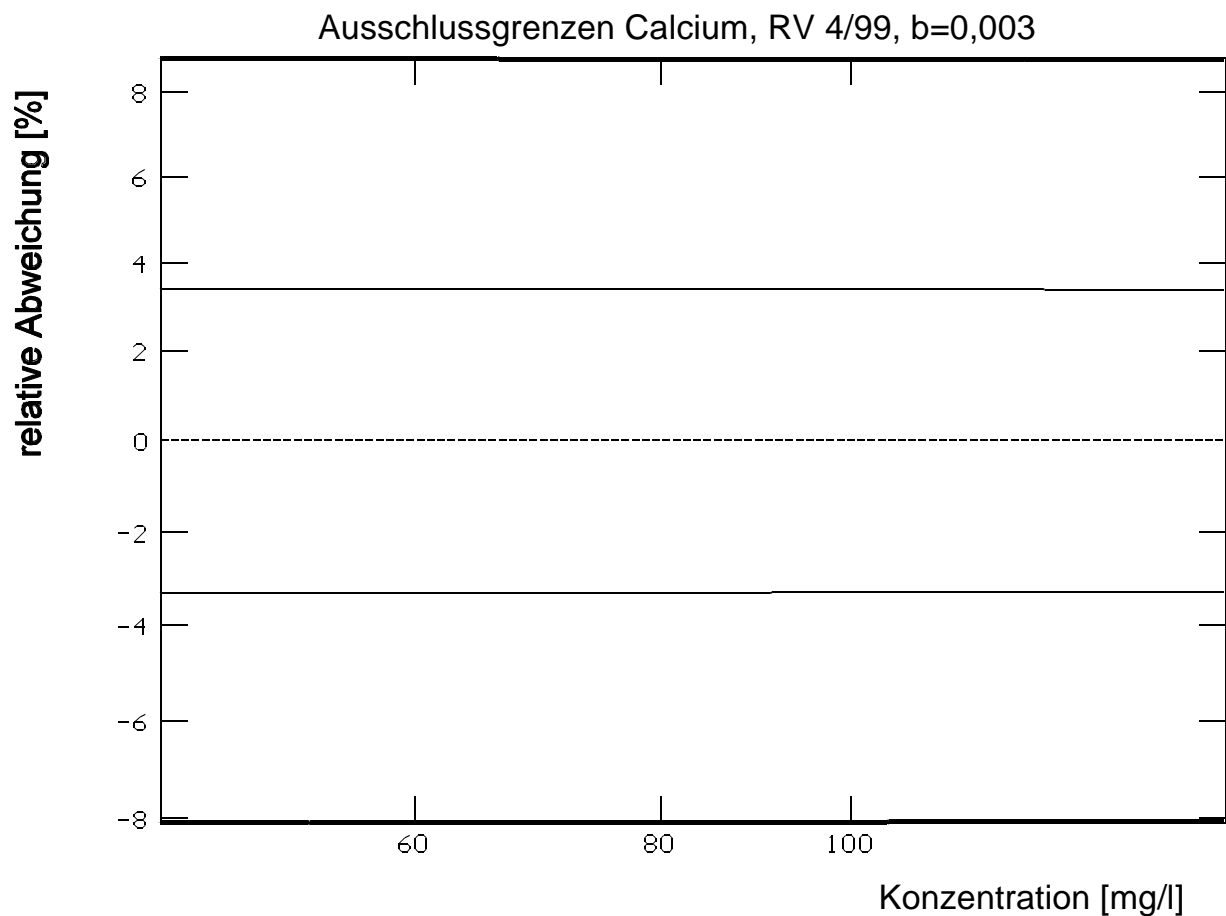
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,9287 \leq F_p \leq 1,0778$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99987$

Der Median der Ergebnisse weicht mit +0,53 % sehr wenig, jedoch statistisch hoch signifikant vom Vorgabewert ab.

Calcium

**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen**

**Abb. 16:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,003).

Ausgeschlossene Werte: 121 von 1004, entspr. 12,1 %  
davon 47 zu niedrig und 74 zu hoch.

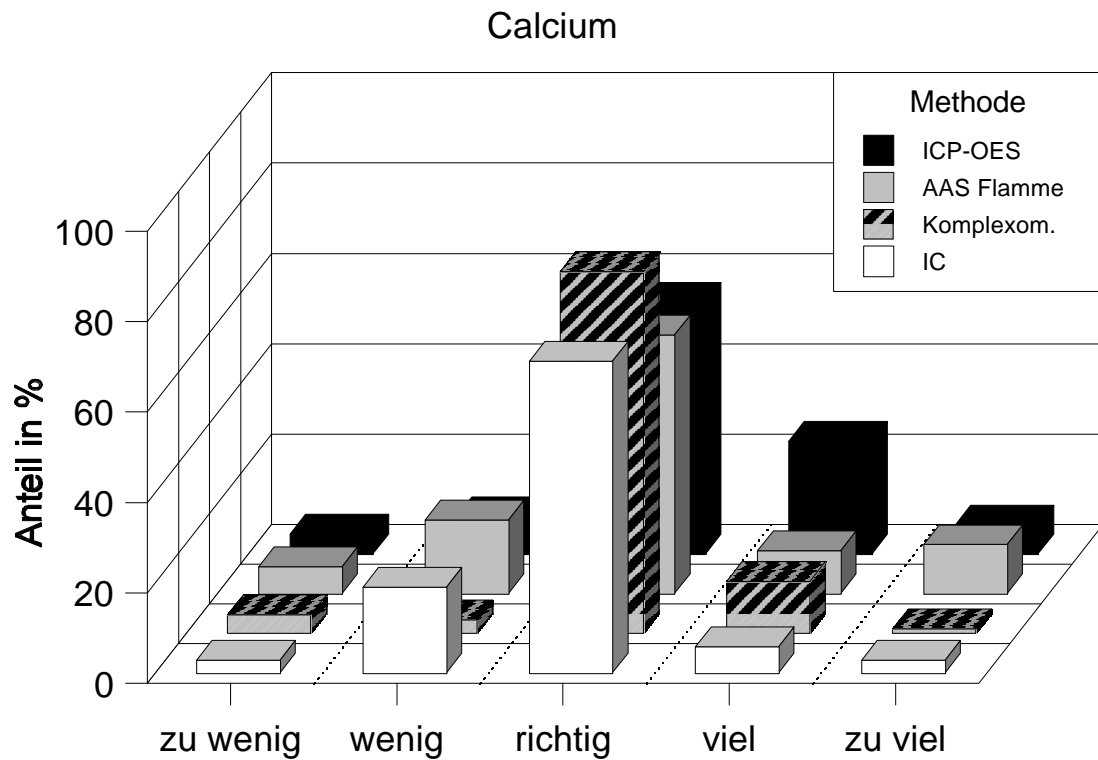
Calcium

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>4</sup>**

Calcium	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Andere Methode	0	0	2	2	0	
%	0,0	0,0	50,0	50,0	0,0	0,4
Keine Angabe	0	1	3	4	0	
%	0,0	12,5	37,5	50,0	0,0	0,8
ICP-OES	19	36	241	108	28	
E22 %	4,4	8,3	55,8	25,0	6,5	43,0
ICP-MS	0	3	18	4	3	
%	0,0	10,7	64,3	14,3	10,7	2,8
AAS-Flamme	22	60	211	35	40	
E3-1 %	6,0	16,3	57,3	9,5	10,9	36,7
Komplexometrie	4	3	77	11	1	
E3-2 %	4,2	3,1	80,2	11,5	1,0	9,6
IC	2	13	47	4	2	
%	2,9	19,1	69,1	5,9	2,9	6,8
Summe	47	116	599	168	74	
%	4,7	11,6	59,7	16,7	7,4	

---

<sup>4</sup>Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.



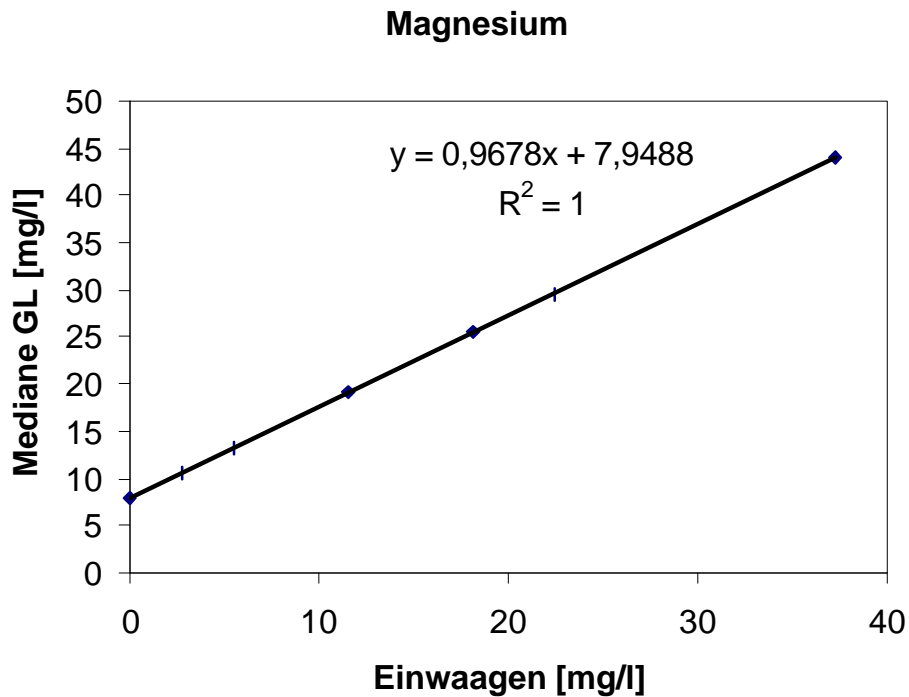
**Abb. 17:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$ .

Bemerkungen:

Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.



Magnesium  
Matrix:



**Abb. 18:** Berechnung von Matrixgehalt und Wiederfindung aus den Medianen der Ergebnisse der „guten Laboratorien“.

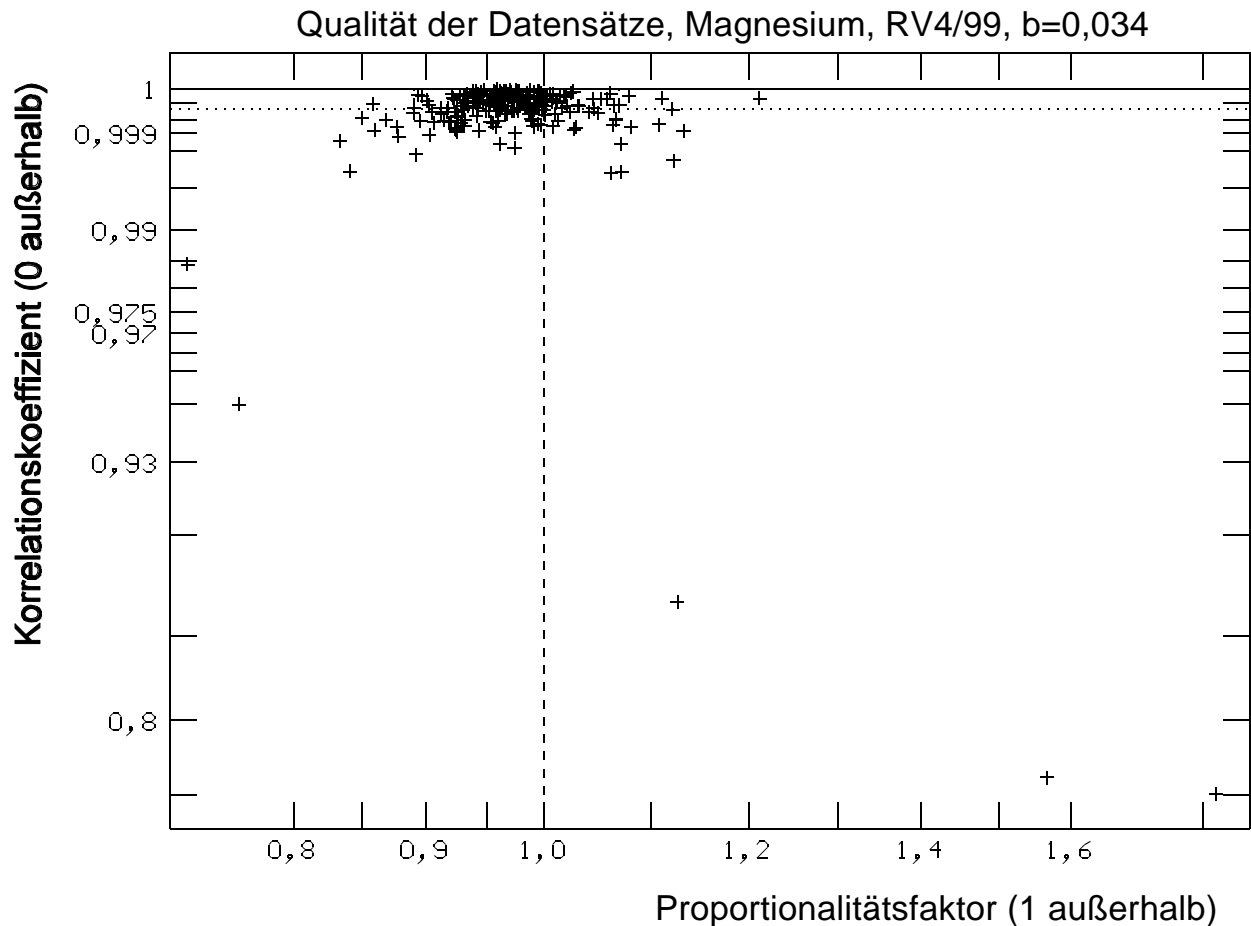
Die mittlere Wiederfindung liegt bei nur 96,8%, der Matrixgehalt wurde zu 8,213 mg/l berechnet.

**Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:**  
(alle Angaben in mg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	8,213	7,429	9,000
2	10,952	9,917	11,991
3	13,660	12,379	14,947
4	19,713	17,887	21,547
5	26,314	23,900	28,738
6	30,630	27,835	33,437
7	45,426	41,335	49,533

## Magnesium

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



**Abb. 19:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,034).

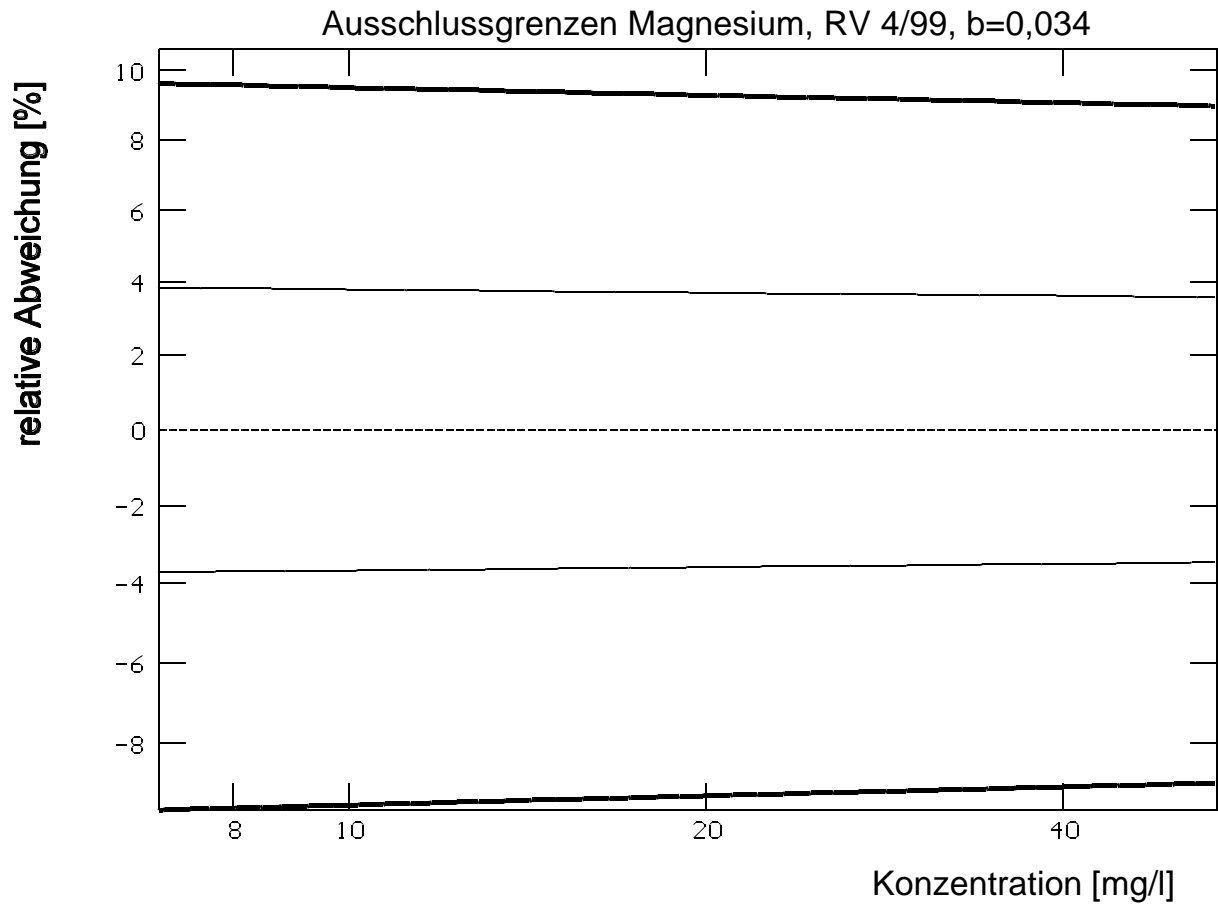
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,8902 \leq F_p \leq 1,0694$   
 Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99979$

Der Median der Ergebnisse weicht mit -2,77 % statistisch hoch signifikant vom Vorgabewert ab. Dies entspricht auch der geringen mittleren Wiederfindung.

## Magnesium

## Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen



**Abb. 20:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,034).

Ausgeschlossene Werte: 135 von 1004, entspr. 13,4 %  
davon 102 zu niedrig und 33 zu hoch.

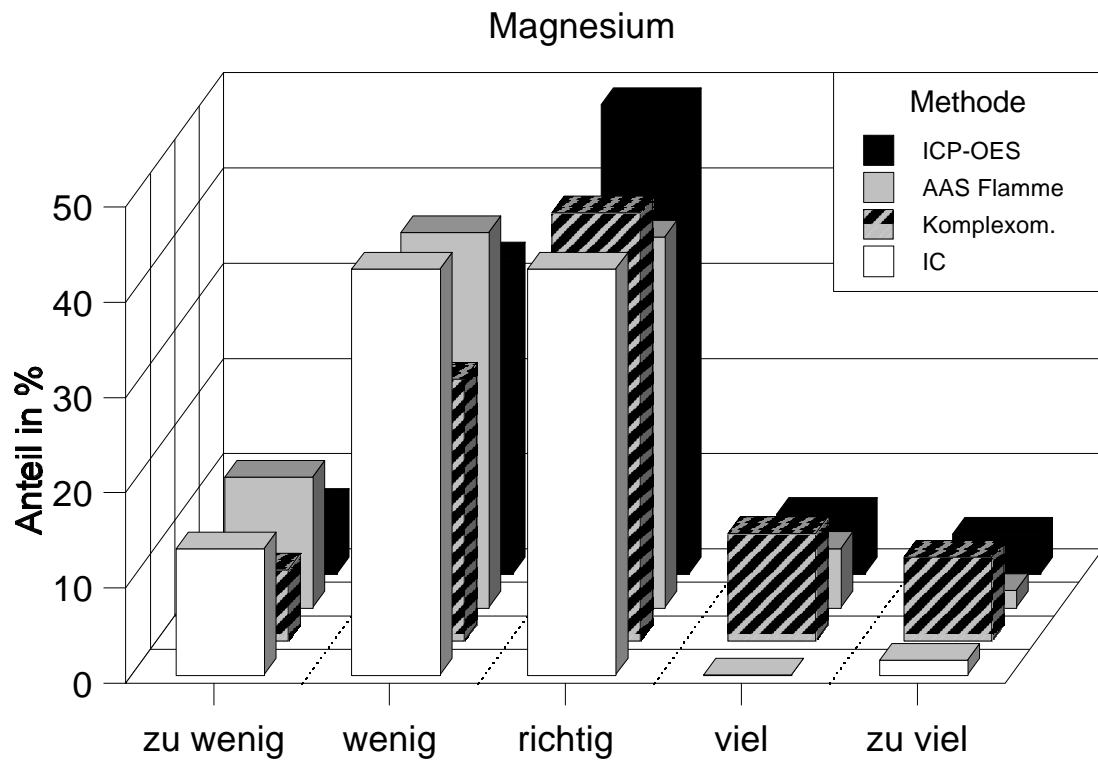
## Magnesium

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>5</sup>**

Magnesium	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden-Anteil [%]
Keine Angabe	0	4	0	4	0	
%	0,0	50,0	0,0	50,0	0,0	0,8
ICP-OES	31	143	213	27	18	
E22 %	7,2	33,1	49,3	6,3	4,2	43
ICP-MS	3	14	11	0	0	
%	10,7	50,0	39,3	0,0	0,0	2,8
AAS-Flamme	53	153	151	24	7	
%	13,7	39,4	38,9	6,2	1,8	38,6
Komplexometrie	6	22	36	9	7	
E3-2/3 %	7,5	27,5	45,0	11,3	8,8	8,0
IC	9	29	29	0	1	
%	13,2	42,6	42,6	0,0	1,5	6,8
Summe	102	365	440	64	33	
%	10,2	36,4	43,8	6,4	3,3	

---

<sup>5</sup>Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.

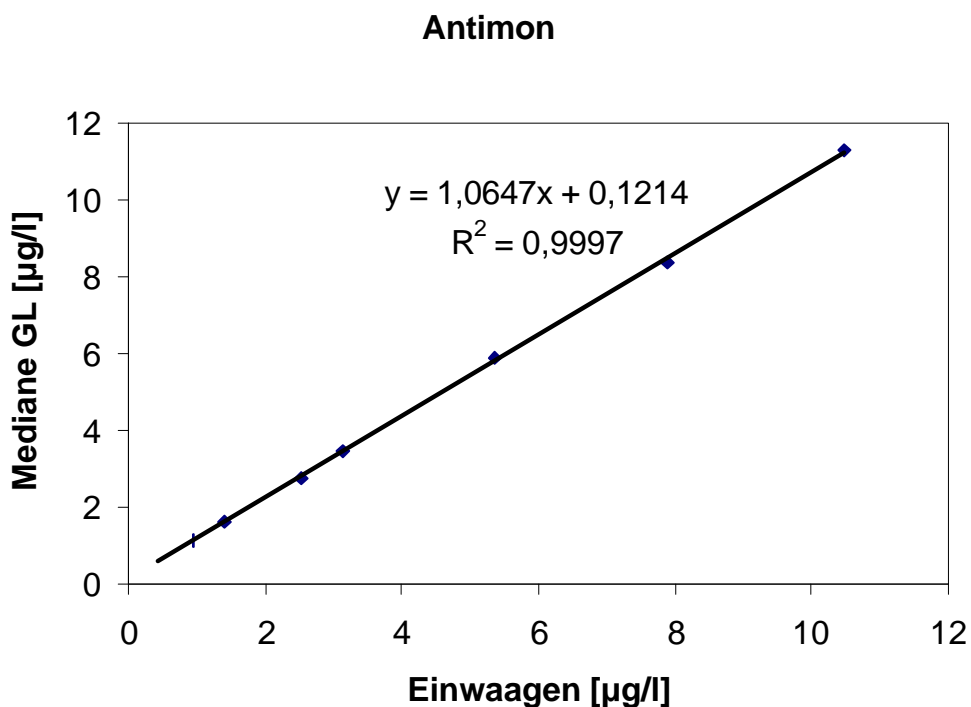


**Abb. 21:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$ .

Bemerkungen:

Mit Ausnahme der Komplexometrie zeigen alle Verfahren gleichermaßen deutlich die Tendenz zu Minderbefunden.

Antimon  
Matrix:



**Abb. 22:** Berechnung von Matrixgehalt und Wiederfindung aus den Medianen der Ergebnisse der „guten Laboratorien“.

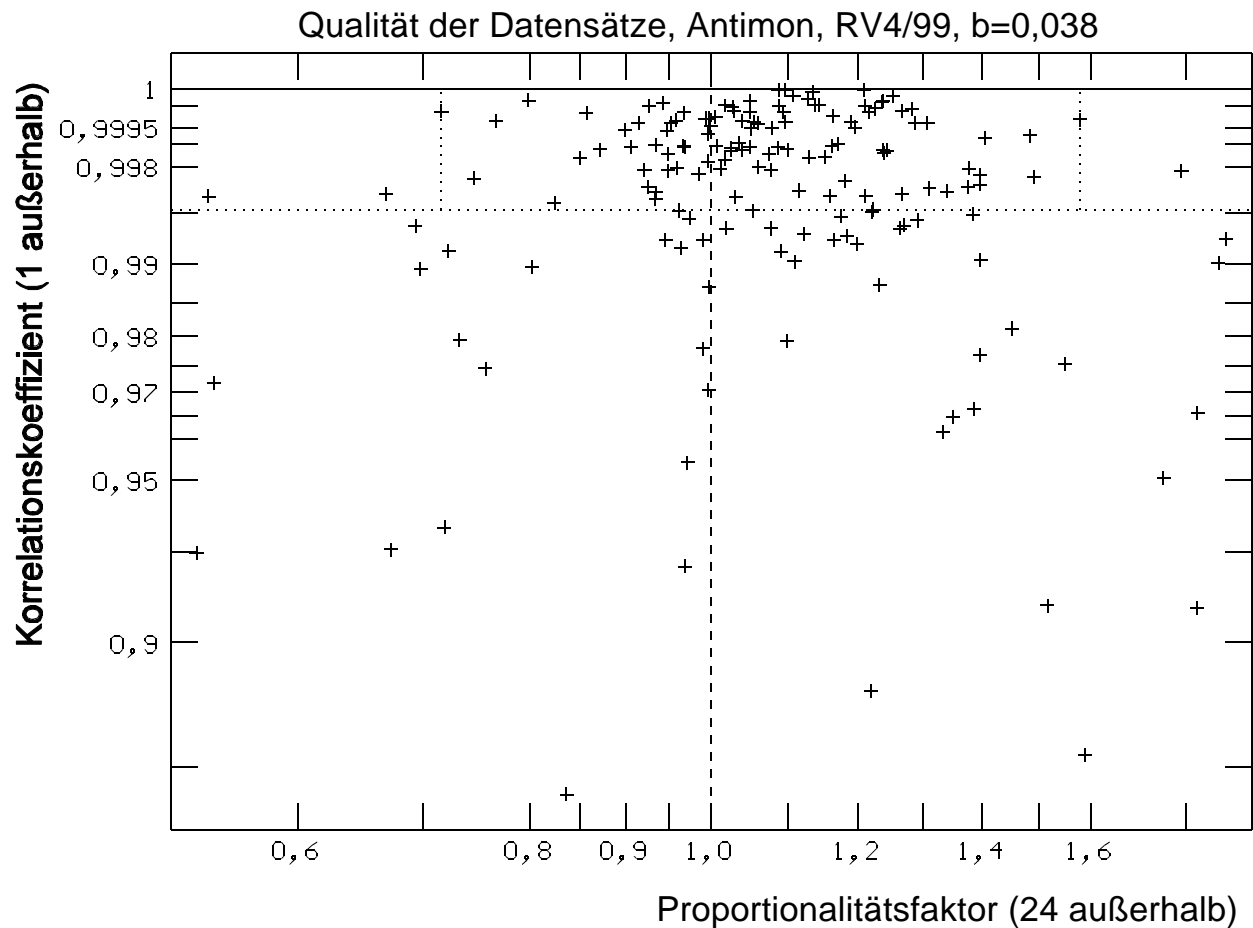
Die mittlere Wiederfindung liegt bei 106,5%, der Matrixgehalt wurde zu 0,114 µg/l berechnet.

**Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:**  
(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	1,048	0,660	1,646
2	1,506	0,956	2,353
3	2,639	1,696	4,093
4	3,254	2,100	5,032
5	5,468	3,567	8,398
6	7,990	5,252	12,210
7	10,583	6,994	16,113

Antimon

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



**Abb. 23:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,038)

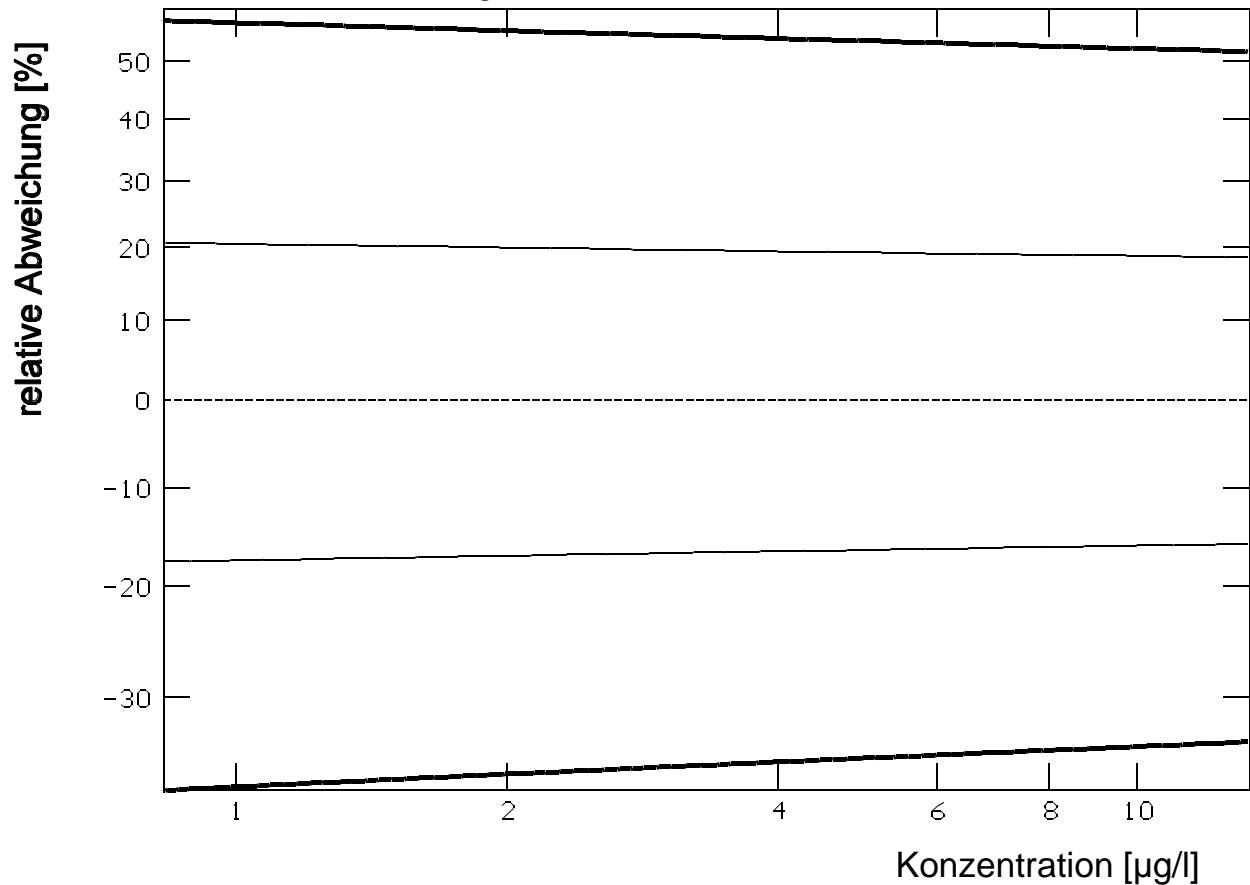
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,7165 \leq F_p \leq 1,5790$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99517$

Der Median der Ergebnisse weicht mit +6,7 % statistisch hoch signifikant vom Vorgabewert ab. Dies entspricht auch der überhöhten mittleren Wiederfindung.

Antimon

**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen**Ausschlussgrenzen Antimon, RV 4/99,  $b=0,038$ 

**Abb. 24:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,038).

Ausgeschlossene Werte: 166 von 747 entspr. 22,2 %  
davon 69 zu niedrig und 97 zu hoch



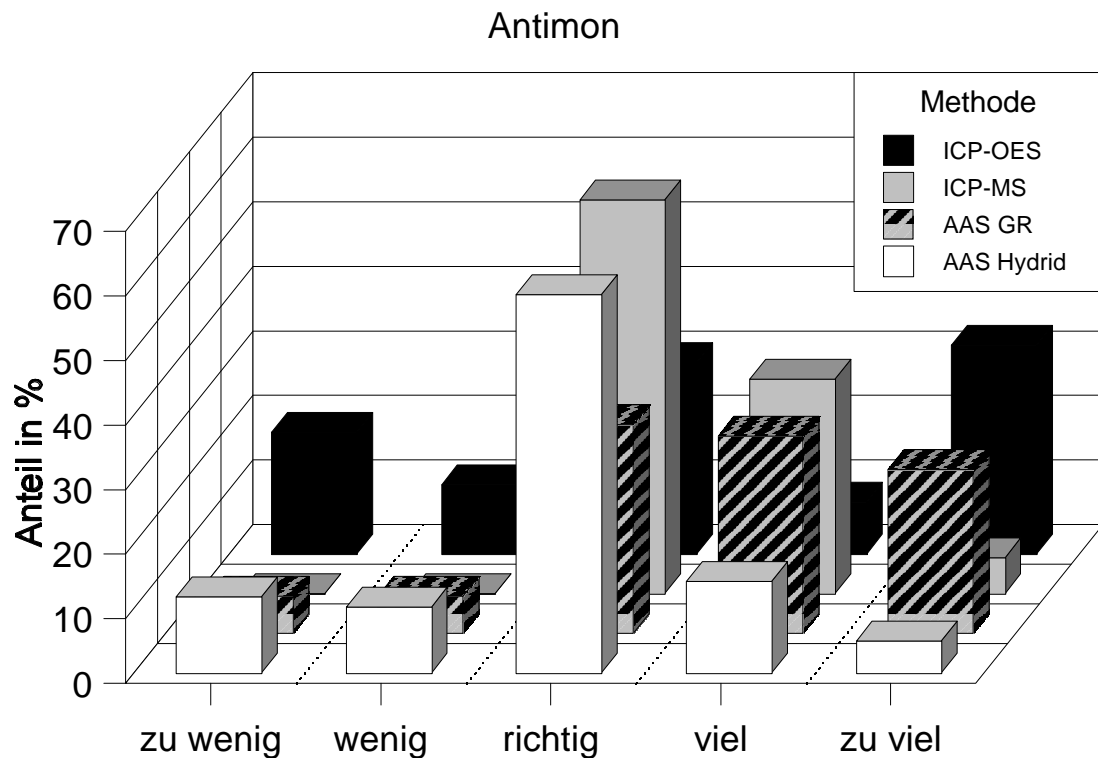
Antimon

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>6</sup>**

Antimon	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
Andere Methode	0	0	8	0	0	
%	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	1,1
Keine Angabe	0	0	0	0	4	
%	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,5
ICP-OES	14	8	22	6	24	
E22 %	18,9	10,8	29,7	8,1	32,4	9,9
ICP-MS	0	0	66	36	6	
%	0,0	0,0	61,1	33,3	5,6	14,4
AAS GR	10	10	56	53	44	
%	5,8	5,8	32,4	30,6	25,4	23,2
AAS Hydrid	45	39	223	54	19	
%	11,8	10,3	58,7	14,2	5,0	50,9
Summe	69	57	375	149	97	
%	9,2	7,6	50,2	19,9	13,0	

---

<sup>6</sup>Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.

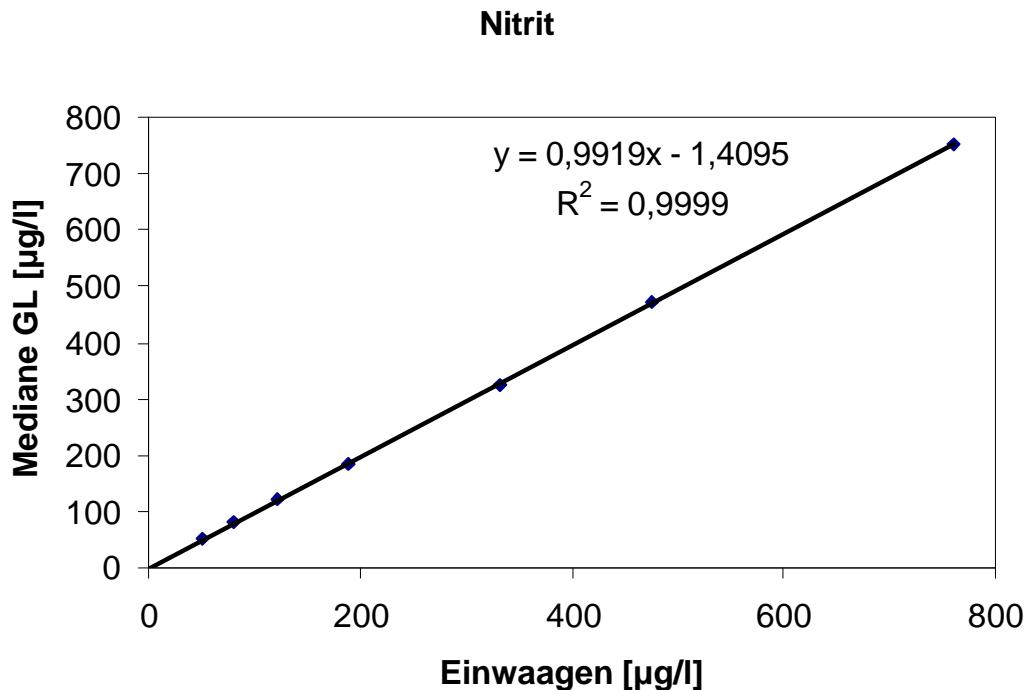


**Abb. 25:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$ .

**Bemerkungen:**

Die Werte, die mit ICP-OES, ICP-MS oder Graphitrohr-AAS ermittelt wurden zeigen eine (bei AAS GR sehr ausgeprägte) Tendenz zu Überbefunden. Die Verteilung der ICP-OES-Werte ist sehr breit mit einer hohen Ausreißerquote (51,3%).

Nitrit  
Matrix:



**Abb. 26:** Berechnung von Matrixgehalt und Wiederfindung aus den Medianen der Ergebnisse der „guten Laboratorien“.

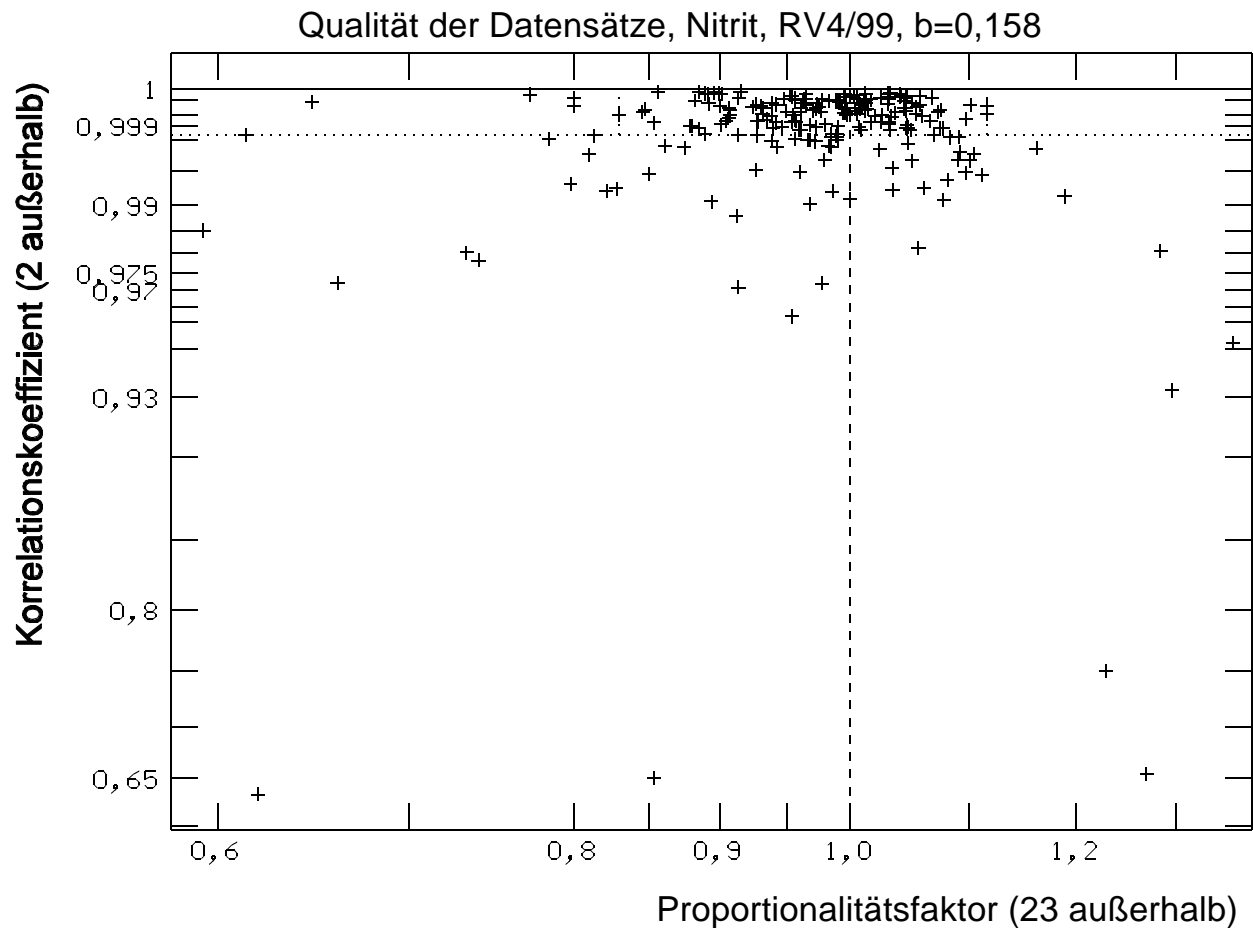
Die mittlere Wiederfindung liegt bei 99,2%, der berechnete Matrixgehalt ist praktisch gleich Null.

**Vorgabewerte und Ausschlussgrenzen:**  
(alle Angaben in µg/l)

Niveau	Vorgabewert	untere Ausschlussgrenze	obere Ausschlussgrenze
1	51,06	40,48	63,36
2	80,88	65,29	99,00
3	122,21	100,14	147,86
4	188,75	156,93	225,74
5	332,22	281,00	391,76
6	475,32	406,07	555,82
7	759,74	656,96	879,21

Nitrit

## Qualitätsprüfung der einzelnen Datensätze



**Abb. 27:** Proportionalitätsfaktoren und Korrelationskoeffizienten der mit mehr als 2 Werten belegten Datensätze (Normierungsfaktor: 0,158).

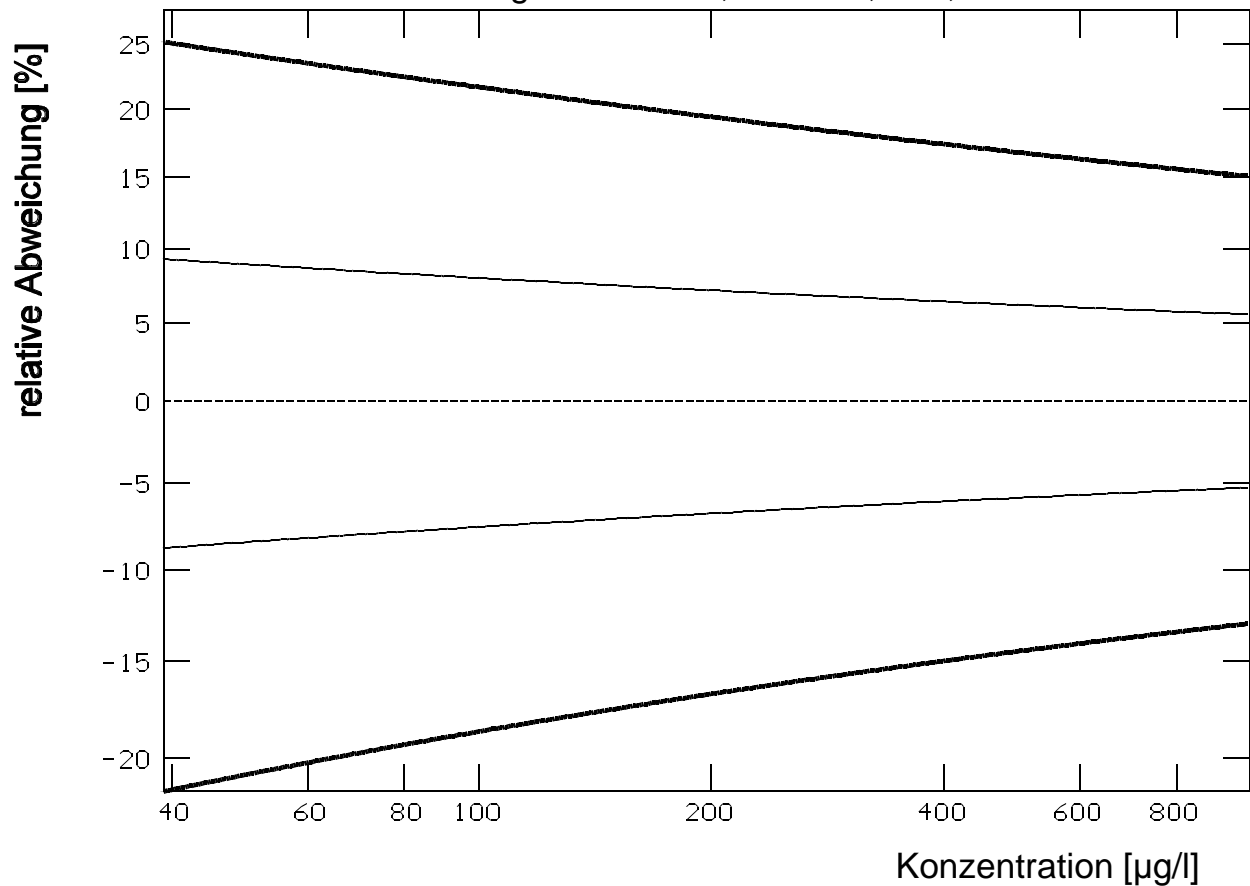
Als Vertrauensgrenzen für diese Größen haben sich aus der statistischen Auswertung der vorhandenen Datensätze ergeben:

Proportionalitätsfaktor:  $0,8296 \leq F_p \leq 1,1169$

Korrelationskoeffizient:  $r \geq 0,99845$

Der Median der Ergebnisse weicht mit -1,0 % sehr wenig, jedoch statistisch hoch signifikant vom Vorgabewert ab.

Nitrit

**Streuung (Standardabweichung) und Ausschlussgrenzen**Ausschlussgrenzen Nitrit, RV 4/99,  $b=0,158$ 

**Abb. 28:** Ausschlussgrenzen (dicke Kurve) und relative Standardabweichung (dünne Kurve) der Analysenwerte in Abhängigkeit vom Konzentrationsniveau (Normierungsfaktor: 0,158).

Ausgeschlossene Werte: 203 von 967 entspr. 21,0 %  
davon 161 zu niedrig und 42 zu hoch.

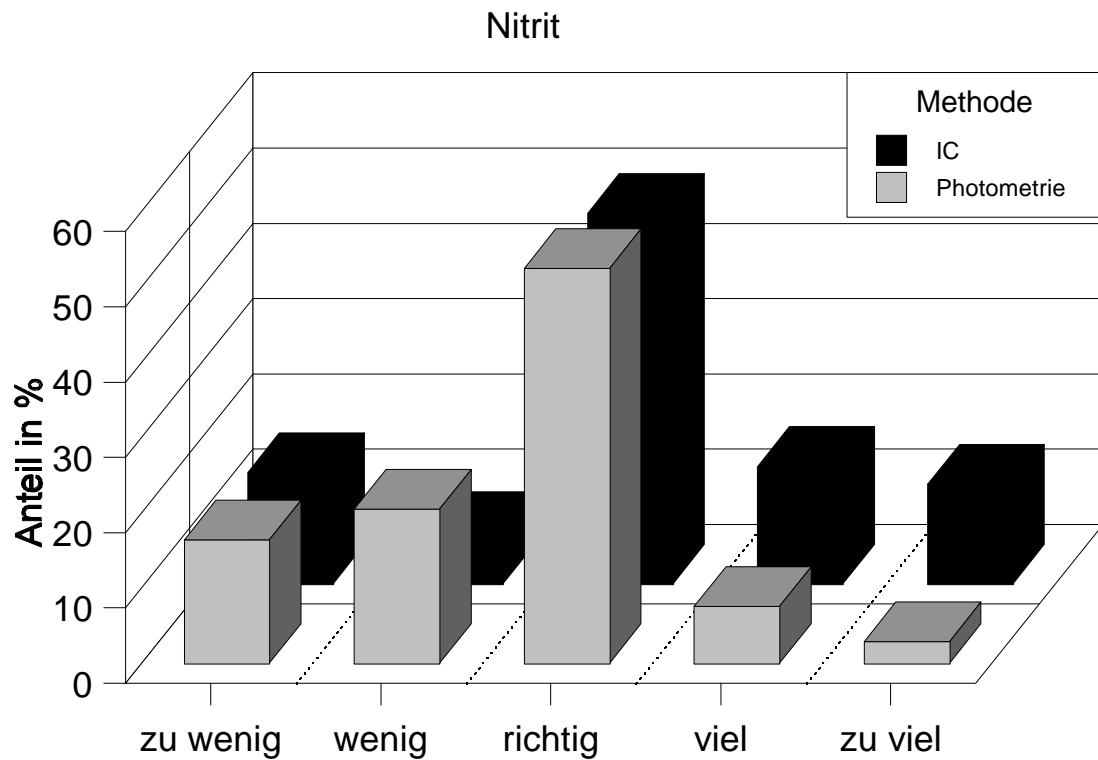
Nitrit

**Methodenbezogene Bewertung der Ergebnisse<sup>7</sup>**

Nitrit	zu wenig	wenig	richtig	viel	zu viel	Methoden- Anteil [%]
Andere Methode	5	1	8	1	1	
%	31,3	6,3	50,0	6,3	6,3	1,7
Keine Angabe	3	0	5	0	0	
%	37,5	0,0	62,5	0,0	0,0	0,8
IC	19	9	63	20	17	
D19 %	14,8	7,0	49,2	15,6	13,3	13,2
Photometrie	134	167	428	62	24	
D10 %	16,4	20,5	52,5	7,6	2,9	84,3
Summe	161	177	504	83	42	
%	16,6	18,3	52,1	8,6	4,3	

---

<sup>7</sup>Die obere Zahl gibt die entsprechende Anzahl, die Zahl darunter den zugehörigen prozentualen Anteil wieder.



**Abb. 29:** Graphische Darstellung der methodenbezogenen Auswertung für alle Methoden mit einem Anteil  $\geq 5\%$ .

Bemerkungen:

Die photometrisch ermittelten Werte zeigten eine leichte Tendenz zu Minderbefunden.

## Parameterübergreifende Bewertung

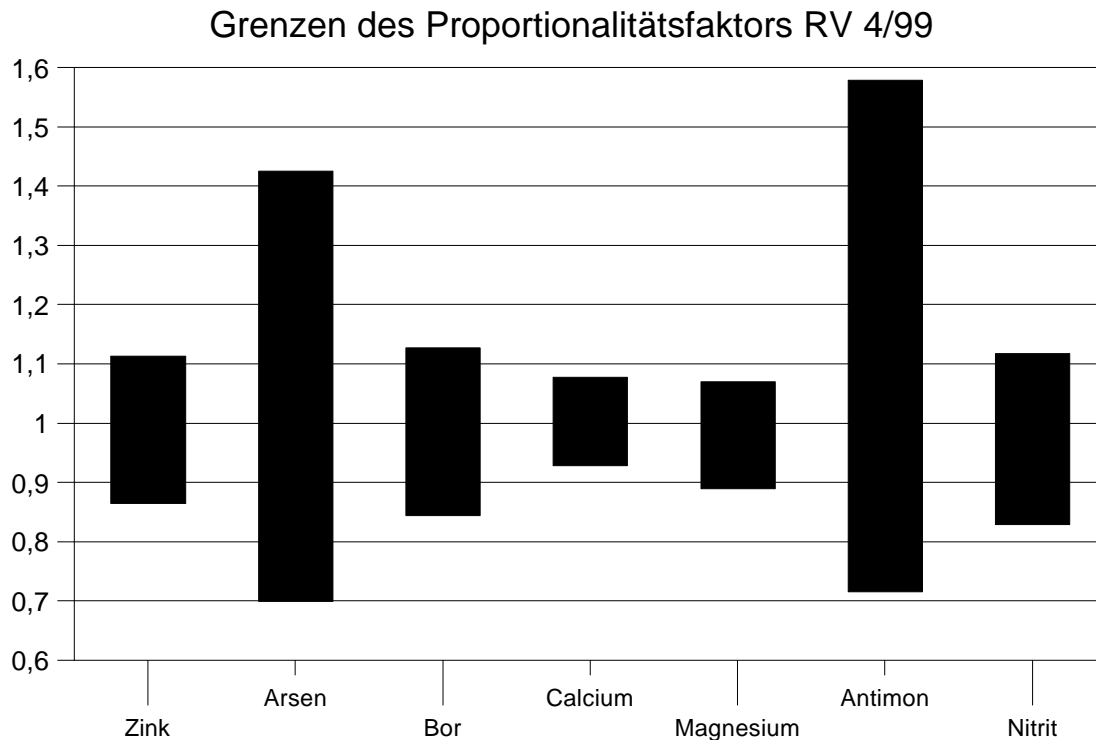
### Normierungskoeffizienten

Für die in diesem Ringversuch zu untersuchenden Parameter wurden folgende Normierungskoeffizienten auf die übliche Weise empirisch ermittelt:

Parameter	Normierungskoeffizient
Zink	0,022
Arsen	0,380
Bor	0,112
Calcium	0,003
Magnesium	0,034
Antimon	0,038
Nitrit	0,158

Eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Variationskoeffizienten und der Ausschlussgrenzen zeigt sich bei der Bestimmung von Nitrit, Bor und vor allem Arsen.

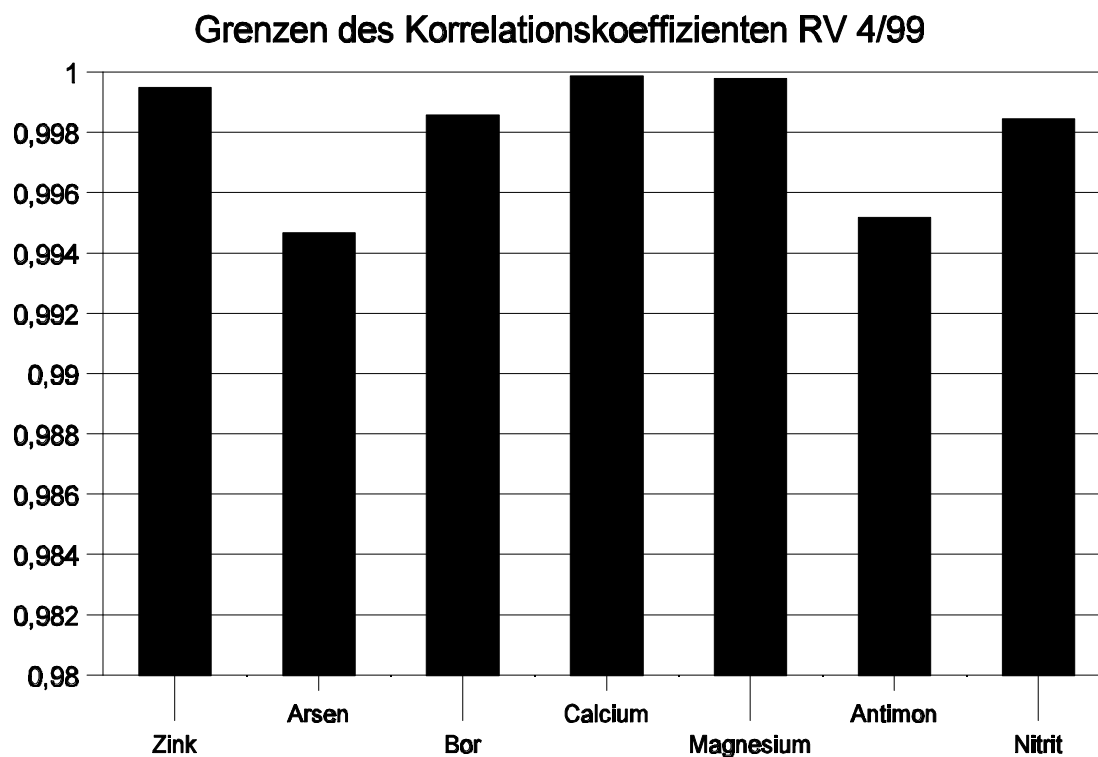


**Proportionalitätsfaktoren**

**Abb. 30:** Grenzen der Proportionalitätsfaktoren im Ringversuch 4/1999.

Die aus den Ringversuchsdaten ermittelten Grenzen für die Proportionalitätsfaktoren, die zur Auswahl der „guten“ Laboratorien herangezogen wurden, spiegeln die Schwankungen der Richtigkeit der Analysenergebnisse der „guten Labors“ wider. Je größer die Spanne dieser Grenzen ist, desto mehr streut die mittlere Wiederfindung der zu analysierenden Parameter zwischen den Laboratorien. Bei diesem Ringversuch ergaben sich die in Abb. 30 in einer Übersicht dargestellten Werte.

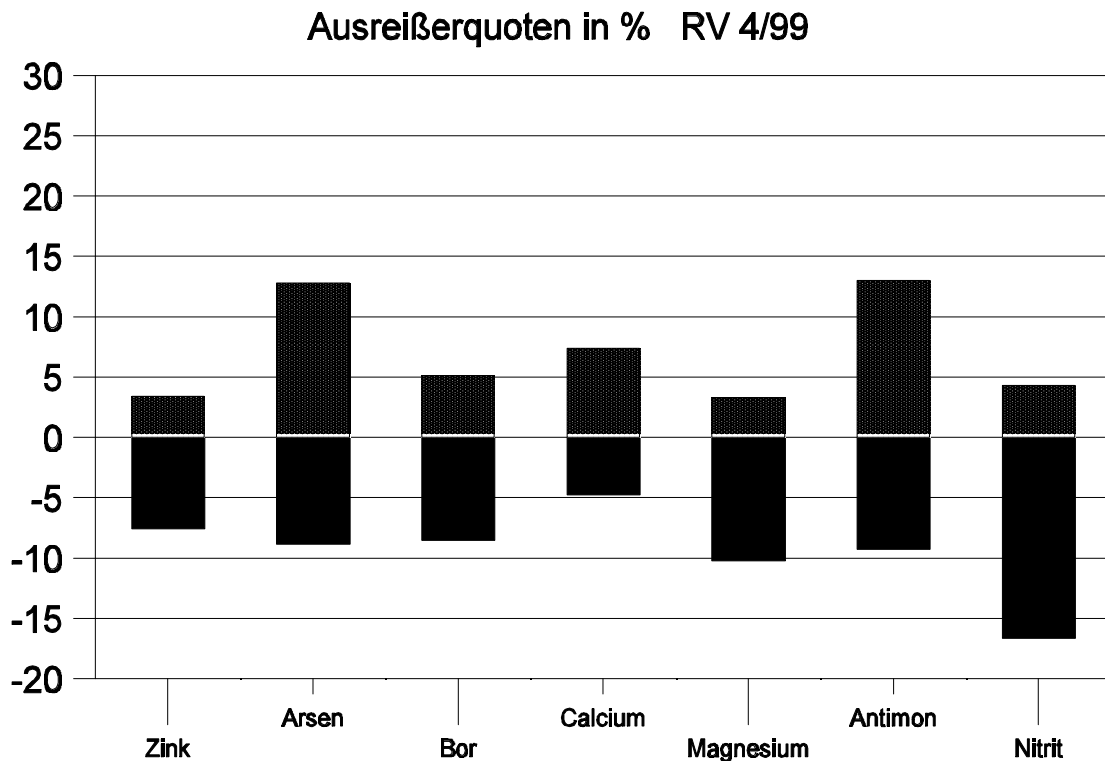
Bei den Parametern Zink, Bor, Calcium, Magnesium und Nitrit zeigten sich deutlich geringere Schwankungen als bei den Parametern Arsen und Antimon.

**Korrelationskoeffizienten**

**Abb. 31:** Grenzen des Korrelationskoeffizienten im Ringversuch 4/1999.

Die im Ringversuch ermittelten Grenzen für die Korrelationskoeffizienten spiegeln die Präzision wider, mit der die „guten“ Laboratorien in der Lage waren, den entsprechenden Parameter zu bestimmen. In Abb. 31 sind diese Grenzen für den vorliegenden Ringversuch dargestellt.

Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass wiederum die Parameter Zink, Bor, Calcium, Magnesium und Nitrit mit einer deutlich höheren Präzision bestimmbar waren als die Parameter Arsen und Antimon.

**Ausreißerquoten**

**Abb. 32:** Ausreißerquoten im Ringversuch 4/1999 im Vergleich

In Abb. 32 sind die Ausreißerquoten bei den verschiedenen Parametern dargestellt. Die hellen Balken repräsentieren Ausreißer durch Überbefunde, die dunklen die durch Minderbefunde.

Auffällig sind hier wieder besonders die Parameter Arsen und Antimon mit ihren großen Ausreißerquote durch Überbefunde sowie die Minderbefunde beim Nitrit.